ASYMMETRISCHE SYNTHESE VON OLIGOMEREN UND POLYMEREN AUS TRITYLMETHACRYLAT

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Ralf Sczepan
aus Essen

1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543922_0070

Asymmetrische Synthese von Oligomeren und Polymeren aus Tritylmethacrylat

Inaugural Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Ralf Sczepan
aus Essen
1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Wulff
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-D. Martin

Tag der mündlichen Prüfung: 11.7.1985

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Organische Chemie II der Universität Düsseldorf unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wulff in der Zeit von Juli 1981 bis Juni 1985.

Meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. G. Wulff, danke ich für seine vielfältigen Anregungen und seine wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	1
II. Anionische Oligomerisierung von Tritylmethacrylat mit optisch aktiven Initiatorsystemen	13
1. Untersuchung der Molekulargewichtsverteilung	17
2. Optische Aktivität oligomerer Tritylmethacrylate	28
3. Optische Aktivität der Methylmethacrylat-Oligomeren	33
4. Strukturaufklärung der Oligomeren	37
5. Diskussion der Ergebnisse und Entwicklung einer mechanistischen Modellvorstellung	66
III. Asymmetrische Polymersynthesen mit Tritylmethacrylat	72
1. Polymerisation von Tritylmethacrylat mit 1,1-Diphenylhexyllithium/(-)-Spartein	76
2. Kopplungsversuche mit lebenden Polytritylmethacrylaten	82
3. Polymerisation von Styrol mit Butyllithium/(-)-Spartein	85
4. Synthese von Styrol-Tritylmethacrylat-Biblockcopolymeren	87
IV. Zusammenfassung	92
V. Experimenteller Teil	94
1. Apparatives	94
2. Gelpermeationschromatographie	94
3. Lösungsmittel	98
4. Synthese und Charakterisierung der Ausgangssubstanzen	98
5. Darstellung des Initiators	100
6. Anionische Oligomerisierung von Tritylmethacrylat	101

Seite

7. TrMA-Oligomer P_n = 1 103
8. TrMA-Oligomer P_n = 2 105
9. Monomere Carbonsäuren 106
10. Dimere Carbonsäure 107
11. Diastereomere Amide der monomeren Carbonsäure 108
12. Überführung der TrMA-Oligomeren in MMA-Oligomere 111
13. MMA-Oligomer P_n = 1 112
14. MMA-Oligomer P_n = 2 114
15. MMA-Oligomer P_n = 3 117
16. MMA-Oligomer P_n = 4 120
17. MMA-Oligomere P_n = 5-8 124
18. Chromatographische Trennung von diastereomeren MMA-Oligomeren 125
19. Anionische Oligomerisierung von Methylmethacrylat in Toluol 125
20. Polymerisation von Tritylmethacrylat mit 1,1-Diphenylhexyllithium in Toluol 126
21. Endgruppenbestimmung durch Abbruch mit Tritiumacetat 127
22. Kopplungsversuche mit lebendem Polytritylmethacrylat 130
23. Polymerisation von Tritylmethacrylat in THF mit optisch aktiven lebenden Oligomeren 131
24. Polymerisation von Styrol mit Butyllithium/(-)-Spartein in Toluol und Kopplung der lebenden Polymeren 132
25. Darstellung von Styrol-Tritylmethacrylat-Biblockcopolymeren 134
26. Darstellung von Styrol-Methylmethacrylat-Biblockcopolymeren 135

VI. Literaturverzeichnis 136

I. Einleitung und Problemstellung

Vinylverbindungen des Typs 1 sind prochiral.

$$\underset{1}{CH_2=C\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}}$$

Bei der Polymerisation wird pro Monomereinheit in der Kette ein asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet. In Abhängigkeit von der sterischen Kontrolle des Polymerisationsverfahrens können die Konfigurationen der Asymmetriezentren im Verlauf der Kette regellos wechseln, oder nach gewissen Ordnungsprinzipien angeordnet sein. Liegen die Substituenten in der zickzack-Konformation der Kette alle auf einer Seite, wird das Polymer als isotaktisch bezeichnet. Wechselt der Substituent nach jeder Struktureinheit auf die andere Seite, so spricht man von syndiotaktischen Polymeren. Ketten ohne erkennbare Regelmäßigkeit der Raumstruktur nennt man ataktisch (Abb. 1).

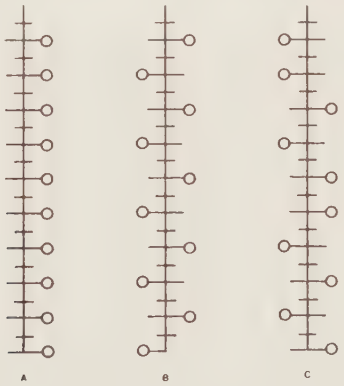


Abbildung 1: A: isotaktische, B: syndiotaktische, C: ataktische Struktur

Die vorstehend beschriebenen Strukturen taktischer Polymere sind idealisiert. In realen Polymeren sind ideale taktische Strukturen meist nur in Teilbereichen der Kette verwirklicht. Die mittleren Anteile und Frequenzen konfigurativer Diaden, Triaden usw. werden über geeignete statistische Parameter beschrieben[1]. In der Praxis hat es sich eingebürgert, Polymere, in denen Triaden einer bestimmten Taktizität dominieren, in idealisierter Betrachtungsweise als isotaktisch oder syndiotaktisch zu bezeichnen.

Die Taktizität hat einen großen Einfluß auf die technologischen Eigenschaften eines Polymerisates. Beispielsweise liegt der Erweichungspunkt von isotaktischem Polystyrol bei 230°C und der von ataktischem Styrol bei 100°C. Isotaktische Polymere zeichnen sich weiterhin durch eine höhere Festigkeit und Dichte aus.
In Lösung zeigen sich keine auffälligem Unterschiede zwischen Ketten unterschiedlicher Taktizität. Infolge der freien Drehbarkeit um die C-C-Einfachbindung bilden isotaktische, genau wie ataktische Polymere regellose statistische Knäuel, die - wie Viskositätsmessungen gezeigt haben - gleiche Eigenschaften besitzen[2].
Infolge der räumlich regelmäßigen Anordnung der Substituenten können aber taktische Ketten regelmäßige Anordnungen ausbilden, indem sie kristallisieren. In den kristallinen Bereichen entspricht die Anordnung der Kette dem Zustand minimaler potentieller Energie. In dieser Anordnung sind sich die Atomgruppen auf den kleinstmöglichen Abstand nahegekommen, so daß die zwischenmolekularen Kräfte voll zur Geltung kommen. So ist es verständlich, daß die Schmelzpunkte isotaktischer Polymere wesentlich höher liegen als die Erweichungspunkte entsprechender ataktischer Polymere.

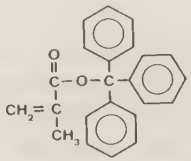
Aufgrund der herausragenden technologischen Eigenschaften isotaktischer Polymere wurden zahlreiche Arbeitsgruppen zur Untersuchung stereospezifischer Polymerisationsverfahren angeregt. Es zeigte sich, daß sterische Kontrolle während einer Polymerisation durch eine Reihe verschiedenartiger Faktoren bewirkt werden kann.

Bei der Polymerisation mit komplexen Initiatoren vom Ziegler-Natta-Typ (Aluminiumalkyle und Titanhalogenide) erfolgt die isotaktische Verknüpfung mit großer Wahrscheinlichkeit durch Einbeziehung der Monomere in einen Ti-Al-Komplex, aus dem die Polymerkette als Alkylligand herauswächst[3,4]. Die Stereospezifität folgt aus der Fixierung des Komplexes an der Kristallitoberfläche, wobei die zu addierende Monomereinheit eine bevorzugte räumliche Ausrichtung einnimmt.

Bei der Polymerisation von Methacrylaten mit Lithium-organischen Initiatoren wurde ein starke Abhängigkeit der Taktizität von dem eingesetzten Lösungsmittel beobachtet[5]. In polaren Lösungsmitteln entstehen hauptsächlich syndiotaktische Polymere, während in unpolaren Lösungsmitteln vornehmlich isotaktische Ketten gebildet werden. Mechanistische Vorstellungen gehen davon aus, daß die Stereoregulation in unpolaren Lösungsmitteln auf die Komplexierung des lithiumorganischen Zentrums durch die Carbonylgruppen der letzten und vorletzten Monomereinheit in der Kette hervorgerufen wird, wodurch das neu eintretende Monomere zu einer spezifischen Ausrichtung gezwungen wird[6,7].

H. Yuki und K. Hatada untersuchten den Einfluß sterisch anspruchsvoller Estergruppen auf die Stereospezifität der Polymerisation von Methacrylsäureestern[8]. Sie konnten zeigen, daß sterisch anspruchsvolle Estergruppen in vielen Fällen eine isotaktische Verknüpfung begünstiegen. Ein außergewöhnliches Verhalten wurde bei der Polymerisation von Tritylmethacrylat (TrMA, 2) beobachtet.
TrMA bildet nicht nur mit Lithium-organischen Initiatoren in unpolaren Lösungsmitteln hochisotaktische Strukturen, sondern auch unter Reaktionsbedingungen, bei denen andere Methacrylsäureester überwiegend ataktische und syndiotaktische Ketten bilden (z.B. bei der radikalischen Polymerisation), werden mit TrMA hochisotaktische Polymere erhalten. Die Autoren führen dieses Verhalten darauf zurück, daß bei jedem Additionsschritt das neu eintretende TrMA-Monomer durch sterische Wechselwirkung mit den Tritylgruppen der Polymerkette zu einer isotaktischen Verknüpfung gezwungen wird.

Aus Beobachtungen an Molekülmodellen wurde gefolgert, daß während des Kettenwachstums eine starre Helixstruktur entsteht, welche die isotaktische Verknüpfung zusätzlich begünstigt.



2

Ein enger Zusammenhang zwischen helicaler Konformation und Taktizität wurde allgemein bei kristallinen Polyvinylverbindungen gefunden. Röntgenstrukturanalysen ergaben, daß alle isotaktischen Polymere im kristallinen Zustand helicale Überstrukturen ausbilden[9,10]. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Kette durch die Größe der Substituenten R an jedem zweiten Kettenatom gezwungen wird, von der all-trans-Konformation in die gauche-Konformation auszuweichen. Isotaktisches Polypropylen und isotaktisches Polystyrol liegen beispielsweise im kristallinen Zustand als 3_1-Helices mit Torsionswinkeln von 0° und 120° vor (Abb. 3).
Während bei den oben beschriebenen Polyvinylverbindungen eine isotaktische Struktur immer Voraussetzung für die helicale Anordnung im kristallinen Zustand ist, tritt bei der Polymerisation von Tritylmethacrylat vice versa der Fall ein, daß eine helicale Überstruktur während des Kettenwachstums eine isotaktische Verknüpfung induziert.

Abbildung 3: 3_1-Helix

Die bisher beschriebenen Methoden der Darstellung isotaktischer Polymere zeichnen sich durch eine hohe Diastereoselektivität aus. Bei jedem Additionsschritt entsteht ein asymmetrisches C-Atom, dessen Konfiguration mit der Konfiguration des vorhergehenden Asymmetriezentrums übereinstimmt. Die Absolutkonfiguration der Asymmetriezentren an den Kettenenden wird bei einer ideal isotaktischen Kette bei dem Kettenstart festgelegt. In Abwesenheit chiraler Hilfreagenzien entstehen dabei mit gleicher Wahrscheinlichkeit Ketten mit R- und S-Konfiguration an den wachsenden Enden (Abb. 4).

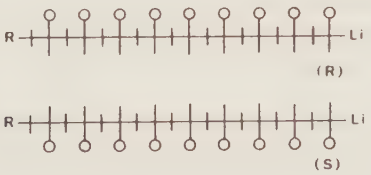


Abbildung 4: isotaktische Ketten mit R- und S-Konfiguration an den wachsenden Enden

Das Problem einer asymmetrischen Polymersynthese wurde wohl zum ersten mal vor rd. 40 Jahren von Marvel und Mitarbeitern in Angriff genommen[11]. Es wurde untersucht, ob durch Initiierung mit optisch aktiven Peroxiden eine asymmetrische Polymerisation von Vinylverbindungen zu optisch aktiven Polymeren möglich ist. Das Ergebnis war negativ.

Frisch, Schuerch und Szwarc[12] stellten theoretische Überlegungen an, unter welchen Bedingungen eine asymmetrische Polymersynthese stattfinden kann. Danach sind radikalische und anionische Initiatoren für diese Zielsetzung wenig geeignet. Sieht man nämlich vom Startschritt ab, der unmittelbar von der Konfiguration des Initiators beeinflußt wird, so erfolgt die asymmetrische Induktion beim Wachstum jeweils durch ein Zentrum, dessen Konfiguration im vorhergehenden Schritt selbst durch asymmetrische Synthese bestimmt wurde. Es ist aber damit zu rechnen, daß nach einer nicht sehr großen Anzahl von sterisch einheitlichen Schritten Konfigurationsumkehr eintritt; dadurch entstehen Stereoblock-Polymere mit alternierenden R- und S-Sequenzen. Um einheitlich konfigurierte Grundbausteine zu erhalten, muß jeder einzelne Wachstumsschritt unter dem Einfluß eines vorgegebenen unveränderlichen Asymmetriezentrums erfolgen. Um diese Bedingungen zu erfüllen, stehen drei Möglichkeiten zur Verfügung:

1.) Man kann komplexe Katalysatoren einsetzen, bei denen das Wachstum durch Insertion in einem Komplex unter dem ständigen Einfluß eines optisch aktiven Bestandteils des Katalysators erfolgt.
2.) Man kann Katalysatoren verwenden, bei denen das wachsende Kettenende von einem optisch aktiven Gegenion begleitet wird.
3.) Schließlich kann man Monomere mit optisch aktiven Substituenten einsetzen, wobei jeder Wachstumsschritt unter dem Einfluß des Asymmetriezentrums der Seitenkette steht. Nach Abspaltung des induzierenden Asymmetriezentrums sollte im Falle einer erfolgreichen asymmetrischen Synthese das Polymer optisch aktiv sein.

Die Anwendung dieser Prinzipien auf die Homopolymerisation und Copolymerisation von Vinylmonomeren führte aber nicht zu optisch aktiven Polymeren. Natta erkannte als erster die Symmetrieeigenschaften isotaktischer Polyvinylverbindungen[13-15].

Bei Vernachlässigung der Endgruppen (dies ist bei ausreichender Kettenlänge in guter Näherung möglich) findet sich in der Kettenmitte einer ideal isotaktischen Struktur eine Spiegelebene (Abb. 5).

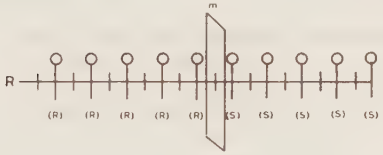


Abbildung 5: Spiegelsymmetrie isotaktischer Strukturen

Isotaktische Ketten stellen somit polymere "meso"-Verbindungen dar. Demzufolge ist auch bei Ketten, deren Wachstum unter vollständiger asymmetrischer Induktion verläuft, keine optische Aktivität zu erwarten.
Die Zuordnung der Asymmetriezentren in einer Polymerkette zur R- und S-Reihe richtet sich nach der Länge der beiden weiterführenden Kettenäste. Da in der Kettenmitte die Priorität der polymeren Substituenten wechselt, erfolgt an dieser Stelle eine Konfigurationsumkehr. Ein Asymmetriezentrum, welches durch die asymmetrische Induktion des Wachstumsschritts ursprünglich R-Konfiguration hatte, wird folglich nach weiterem Kettenwachstum und Verdopplung der Kettenlänge zu einem Zentrum mit S-Konfiguration.

Ähnliche Symmetrieeigenschaften wurden auch für alternierend aufgebaute Vinylcopolymere aufgezeigt.
Nach der Veröffentlichung von Natta und Mitarb. wurde allgemein optische Aktivität bei Polyvinylverbindungen nicht mehr erwartet.
Ca. 20 Jahre später erhielten Wulff und Mitarb. bei Untersuchungen über enzymanaloge Polymere[16] ein optisch aktives Copolymer aus einem Styrolderivat und Methylmethacrylat.
Das Ergebnis stimulierte die Autoren zu erneuten theoretischen Überlegungen über die Möglichkeit von optischer Aktivität bei Polyvinyl- bzw. Polyvinylidenverbindungen[17]. Anhand von Symmetriebetrachtungen wurden drei Polymerstrukturen abgeleitet, für die optische Aktivität aufgrund von Chiralität in der Hauptkette erwartet werden kann (Abb. 6).

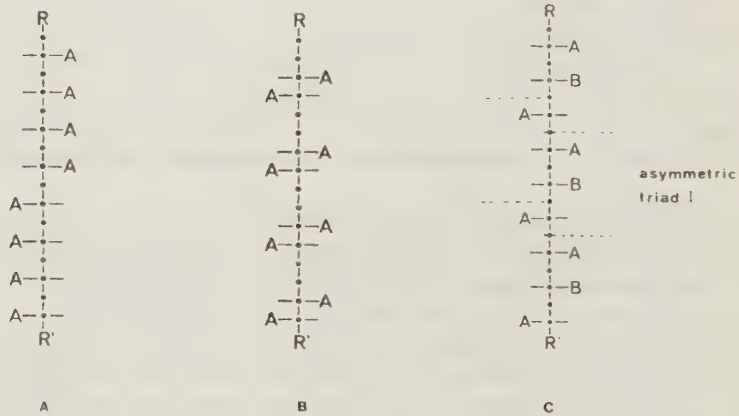
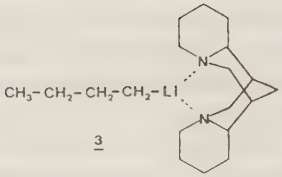


Abbildung 6: Modelle für optisch aktive Polymerstrukturen

Struktur A wurde als "invers-biblock-isotaktisch" bezeichnet. Sie besteht aus zwei isotaktischen Teilketten, die dergestalt miteinander verknüpft sind, daß die Substituenten in der Kettenmitte bezogen auf die Fischer-Projektion auf die andere Seite wechseln. In diesem Strukturmodell haben alle Asymmetriezentren einer Kette die gleiche Absolutkonfiguration.
Struktur B könnte durch asymmetrische Kopf-Kopf-Polymerisation der Monomere entstehen, wobei 1,2-disubstituierte chirale Segmente gebildet würden.
In Struktur C wird eine Art der Chiralität von Polymerketten vorgestellt, die nur bei Copolymeren auftreten kann. Sie wird durch das Auftreten asymmetrischer Triaden gekennzeichnet.
R. Kemmerer konnte nachweisen, daß die optische Aktivität der von Wulff und Mitarb. beschriebenen Vinylcopolymeren auf das in Punkt C angeführte Strukturprinzip zurückzuführen ist[18].
Die asymmetrische Induktion läßt sich dabei wie folgt erklären:

Zwei Styrolderivate (p-Vinylboronsäure) befinden sich während der Polymerisation durch chemische Bindung an eine chirale Matrize (Mannit) in einer einheitlichen sterischen Nachbarschaftsbeziehung. Daher erfolgt die Verknüpfung der beiden A-Monomere bei der Polymerisation enantioselektiv. Die Addition des B-Monomeren an diese A-A-Sequenz führt zur Ausbildung chiraler Triaden.
Kurz nach der Darstellung der ersten optisch aktiven Vinylcopolymeren durch Wulff und Mitarb. wurde erstmalig auch ein optisch aktives Vinyliden-Homopolymer hergestellt. Yuki und Okamoto erhielten durch Polymerisation von Tritylmethacrylat (2) mit dem optisch aktiven Initiatorkomplex Butyllithium/(-)-Spartein (3) in Toluol optisch aktives Poly-TrMA mit einer spezifischen Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +300°$ [19-21]. Die Autoren führten die gefundene optische Aktivität auf die Ausbildung einer stabilen Helixstruktur mit einer einheitlichen Schraubenrichtung zurück (Abb. 7).
Zur Zeit ist noch nicht geklärt, ob dabei einheitlich links- oder rechtsgängige Helices gebildet werden.



3

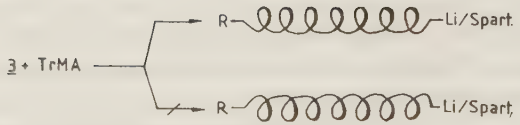


Abbildung 7: Ausbildung einer einheitlichen Helix bei p-TrMA

Durch hydrolytische Abspaltung der Tritylgruppe und anschließende Methylierung wurden TrMA-Polymere in Polymethylmethacrylat überführt. Dieses war optisch inaktiv. Diese Verhalten findet seine Erklärung darin, daß die Helixstruktur durch den sterischen Anspruch der Tritylgruppen stabilisiert wird; bei der Derivatisierung zum p-MMA geht die helicale Konformation in die statistische Knäuel-Konformation über.
NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die Polymere hoch isotaktische Strukturen ausbilden, was auf die hohe Stereospezifität des helical kontrollierten Kettenwachstums zurückzuführen ist.
Die optisch aktiven Polytritylmethacrylate fanden eine interessante Anwendung als Trennmaterial in der Flüssigchromatographie. An hochpolymerem, in organischen Lösungsmitteln unlöslichem p-TrMA als chiraler Phase, wurde eine Vielzahl von racemischen Verbindungen erstmalig in die Enantiomeren aufgetrennt[22,23].

Yuki und Okamoto beschrieben auch die Auftrennung von löslichen Tritylmethacrylat-Polymeren an der (+)-p-TrMA-Phase[24]. Sie konnten zeigen, daß ein mit Butyl-Lithium in THF hergestelltes optisch inaktives p-TrMA in gleiche Anteile von (+)- und (-)-helicalem p-TrMA getrennt werden kann.
Die Beträge der spezifischen Drehung lagen in der gleichen Größenordnung wie die Drehwerte der mit Butyl-Lithium-(-)-Spartein erhaltenen Polymere (+ 300°, bzw. - 300°).
Das mit Butyl-Lithium-(-)-Spartein hergestellte Polymer lieferte bei der chromatographischen Trennung ausschließlich (+)-helicale Anteile.
Aus diesen Ergebnissen sind folgende Schlußfolgerungen zu ziehen:

1. Bei der Polymerisation von TrMA mit Butyl-Lithium-Spartein entstehen einheitliche (+)-Helices und nicht etwa Gemische in denen der (+)-helicale Anteil überwiegt.
2. Die Helixdrehrichtung bleibt innerhalb einer Polymerkette einheitlich. Denn wenn innerhalb einer Kette mehrere Sequenzen mit (+)- und (-)-helicalen Bereichen vorlägen, wäre eine chromatographische Auftrennung von optisch inaktiven p-TrMA in (+)- und (-)-p-TrMA nicht möglich.

Die vorliegende Arbeit wird sich - aufbauend auf die Ergebnisse von Yuki und Okamoto - mit zwei Themenbereichen beschäftigen:

a.) Durch anionische Oligomerisierung von Tritylmethacrylat mit optisch aktiven Initiatorsystemen sollen Erkenntnisse über die Stereoregulationsmechanismen gewonnen werden, welche zur Ausbildung einer einheitlichen helicalen Struktur führen.
Eine interessante Fragestellung ergibt sich aus der Kooperativität von helicaler Überstruktur und Enantioselektivität der Additionsschritte während des Kettenwachstums. Naturgemäß kann sich eine helicale Überstruktur erst in einem fortgeschrittenen Oligomerstadium bei Polymerisationsgraden von ca. P_n = 4-10 ausbilden. Dabei stellt sich die Frage, ob die Ausbildung einer einheitlichen Helix die Folge einer hohen Enantioselektivität der ersten Additionsschritte ist, oder aber ob umgekehrt eine hohe Enantio-

selektivität erst nach Ausbildung einer helicalen Überstruktur erzielt wird.
Zur Klärung dieser Fragestellung sollten einzelne Oligomere in Substanz isoliert und ihre Struktur mit physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden aufgeklärt werden. Helicale Einflüsse sollten durch Vergleich der optischen Aktivität von entsprechenden TrMA-und daraus derivatisierten MMA-Oligomeren möglich sein.
Durch die Untersuchung der dem Polymerisationsverfahren zugrunde liegenden Elementarreaktion sind interessante Aspekte für die asymmetrische Synthese niedermolekularer Verbindungen zu erwarten, da dieser Reaktionstyp in diesen Bereich noch keinen Eingang gefunden hat.

b.) Durch die asymmetrische Polymerisation von Tritylmethacrylat stehen erstmalig "ideal"-isotaktische Polymerketten mit einheitlich konfigurierten Asymmetriezentren an den wachsenden Enden zur Verfügung. Das durch Derivatisierung aus helicalem p-TrMA gewonnene p-MMA ist optisch inaktiv, was auf die von Natta beschriebenen Symmetrieeigenschaften zurückzuführen ist.
In der vorliegenden Arbeit soll der Versuch unternommen werden, die Symmetrieeigenschaften der p-MMA-Ketten durch Verknüpfung zweier p-MMA-Blöcke zu einer von Wulff und Mitarb. vorgeschlagenen "invers-biblock-isotaktischen" Struktur, oder durch Einbau eines p-MMA-Blocks in ein geeignetes Biblock-Copolymer aufzuheben.

II. Anionische Oligomerisierung von Tritylmethacrylat mit optisch aktiven Initiatorsystemen

Bei der Polymerisation von Tritylmethacrylat mit Butyl-Lithium/(-)-Spartein in Toluol werden Polymerisate mit polymodaler Molekulargewichtsverteilung erhalten[25]. Charakteristisch ist das Auftreten eines hohen Oligomeranteils mit Polymerisationsgraden unter P_n = 10 (Abb. 9).

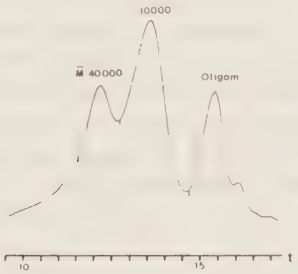
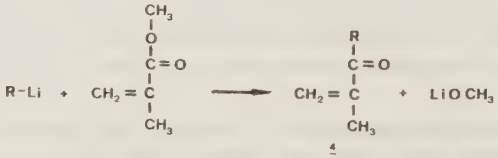


Abbildung 9: Gelchromatogramm von p-TrMA, hergestellt in Toluol (Mon./Init.: 10:1)

Wird die Polymerisation von TrMA in THF als Lösungsmittel durchgeführt, so erhält man enge monomodale Molekulargewichtsverteilungen ohne Oligomeranteile (Abb. 10).

Abbildung 10: Gelchromatogramm von p-TrMA, hergestellt in THF, (Mon./Init.: 10:1)

Die in THF hergestellten Polymere sind aber optisch inaktiv. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Komplexierung der Lithium-organischen Zentren während des Kettenwachstums durch die optisch aktive Base (-)-Spartein in Gegenwart des des stark solvatisierenden Lösungsmittels THF unterbunden wird. Es entstehen folglich zu gleichen Anteilen rechts- und linksgängige Helices. Polymodale Molekulargewichtsverteilungen mit großen Oligomeranteilen wurden auch bei der Polymerisation von Methylmethacrylat mit Butyl-Lithium in Toluol gefunden. In letzter Zeit haben sich verschiedene Arbeitsgruppen mit dem Mechanismus der anionischen Polymerisation von MMA beschäftigt[26-31]. Es wurde gezeigt, daß dabei zahlreiche Neben- und Folgereaktionen im Oligomerstadium ablaufen, die auf den Angriff des Initiators, oder lebender Oligomere an die Carbonylgruppe des Monomeren zurückzuführen sind (Abb. 11).



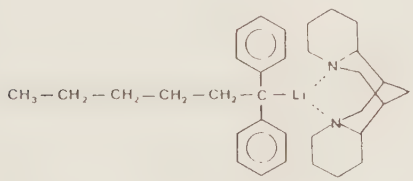
4

Abbildung 11: Nebenreaktionen bei der Polymerisation von MMA

Die beobachteten Nebenreaktionen sind einerseits Abbruchsreaktionen unter Verlust des Lithium-organischen Zentrums, andererseits entstehen durch Addition des Vinylketons 4 an reguläre Oligomerketten neue Lithium-organische Zentren mit stark reduzierter Wachstumstendenz.
Aufgrund dieser Ergebnisse war es naheliegend, daß auch bei der Polymerisation von Tritylmethacrylat mit BuLi/Spartein (3) in Toluol ähnliche Nebenreaktionen zur Ausbildung eines großen Oligomeranteils führen.

Die beabsichtigte Untersuchung der Stereoregulationsprozesse bei der Polymerisation von IrMA im Oligomerstadium erschien wenig aussichtsreich, wenn neben den regulären Oligomeren eine unübersehbare Anzahl möglicher Nebenprodukte zu erwarten war. Daher wurde zunächst nach Reaktionsbedingungen gesucht, unter denen die beschriebenen Nebenreaktionen nicht auftreten.

Bywater und Mitarb. konnten zeigen, daß mit dem Initiator 1,1-Diphenylhexyl-Lithium bei der Polymerisation von Methylmethacrylat in Toluol ein Angriff an der Carbonylgruppe des Monomeren weitgehend unterdrückt wird[32]. Probleme ergaben sich allerdings bei der Herstellung des Initiators, der durch Reaktion von Butyl-Lithium mit 1,1-Diphenylethylen in Toluol gewonnen wurde. Um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, waren Reaktionszeiten von einigen Wochen erforderlich. Dabei entstanden in merklichem Umfang Nebenprodukte.
Durch Umsetzung von Butyl-Lithium mit 1,1-Diphenylethylen in Toluol in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge (-)-Spartein wurde nach vergleichsweise kurzer Reaktionszeit in quantitativer Ausbeute der neue chirale Initiatorkomplex 1,1-Diphenylhexyl-Lithium/(-)-Spartein (5, DPHLi/Spart.) erhalten.



5

Die unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Initiatorsysteme BuLi/Spart. (3) und DPHLi/Spart. (5) werden bei der Umsetzung mit Tritylmethacrylat im Molverhältnis 1:1 deutlich. Abb. 12 zeigt die Gelchromatogramme der beiden Reaktionsmischungen.

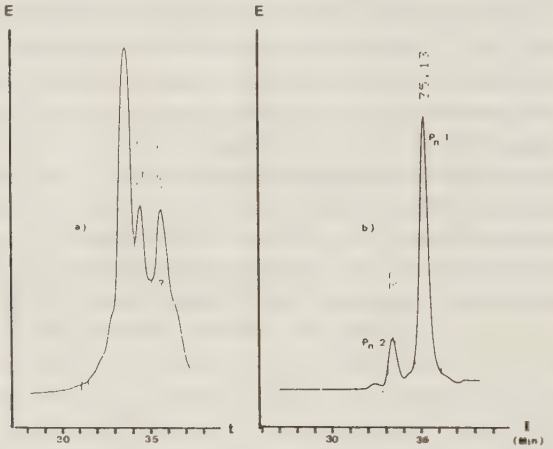


Abbildung 12: a.) Gelchromatogramm der Umsetzung von TrMA mit BuLi/Spart.
b.) Gelchroamtogramm der Umsetzung von TrMA mit DPHLi/Spart.

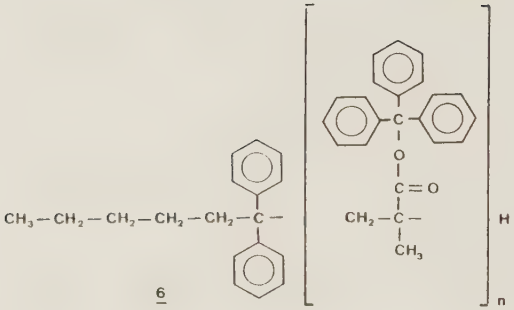
Mit DPHLi/Spart. wurde in 95%iger Ausbeute das reguläre Oligomere vom Polymerisationsgrad 1 erhalten; mit BuLi/Spart. dagegen entstand eine komplexe Reaktionsmischung mit nicht weiter identifizierten Reaktionsprodukten. Im letzten Fall ist auf erhebliche Nebenreaktionen an der Carbonylgruppe zu schließen.
Die höhere Selektivität des DPHLi/Spart. ist auf zwei Effekte zurückzuführen:
Durch die Anwesenheit der beiden Phenylreste am endständigen C-Atom in 5 wird das carbanionische Zentrum mesomeriestabilisiert, was eine geringere Reaktivität zur Folge hat. Zusätzlich verhindern die Phenylreste aus sterischen Gründen

den Angriff von DPHLi/Spart. (5) an die Carbonylgruppe von TrMA (2) welche durch die benachbarte Tritylgruppe ohnehin schwer zugänglich ist.

Obwohl bei Einsatz des Initiators DPHLi/Spart. (5) keine Nebenreaktionen an der Carbonylgruppe auftreten, wurde auch bei der Polymerisation von TrMA mit 5 eine polymodale Molekulargewichtsverteilung mit einem hohen Oligomeranteil - ähnlich wie bei der Polymerisation mit BuLi/Spart. - beobachtet (siehe Teil b).
Daraus ist zu folgern, daß hierbei andere Effekte eine Hemmung des Kettenwachstums im Oligomerstadium verursachen.

1. Untersuchung der Molekulargewichtsverteilung

In einer Serie von 20 Oligomerisierungsexperimenten wurde der Einfluß des Monomer/Initiator-Verhältnisses auf die Molekulargewichtsverteilung untersucht. Die Oligomerisierung wurde mit DPHLi/Spart. (5) als Initiator bei -80°C durchgeführt. Das Monomer/Initiator-Verhältnis wurde von 1:1 bis 10:1 variiert. Die Reaktionszeiten wurden so bemessen, daß das Monomere vollständig umgesetzt wurde. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Methanol abgebrochen, wobei die Lithium-organischen Zentren unter Protonierung der Carbanionen und Bildung von Lithiummethanolat desaktiviert werden.
Die Oligomerenmischungen wurden durch Gelpermeationschromatographie charakterisiert. Die eingesetzte Säulenkombination (Trennbedingung B) zeigte optimale Trennungen im Bereich von 0 bis 1500 AME. Somit wurden nur TrMA-Oligomere vom Polymerisationsgrad 1 bis 4 in einzelne Peaks aufgetrennt. Die Peaks der höheren Oligomeren sind zu breiten Verteilungskurven überlagert. Die Zuordnung der Peaks zu der homologen Reihe der Oligomeren 6 wird im nächsten Abschnitt durch die präparative Abtrennung und Strukturaufklärung der Oligomeren verifiziert.



6

Die Abbildung 13 zeigt einige typische Gelchromatogramme, die nach steigendem Mon./Init.-Verhältnis angeordnet sind. Die gezeigten Gelchromatogramme geben in guter Näherung die Reaktionsstadien wieder, die bei einem Mon./Init.-Verhältnis von 10:1 zeitlich nacheinander durchlaufen werden. Der Unterschied zu einer direkten Reaktionsverfolgung mit Probennahme nach unterschiedlichen Reaktionszeiten besteht darin, daß bei der ersten Methode das Kettenwachstum durch den vollständigen Verbrauch des Monomeren zum Erliegen kommt, während im zweiten Fall die aktiven Ketten vorzeitig aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Unter der Voraussetzung, daß die Additionsschritte irreversibel sind (dies ist mit großer Sicherheit bei der tiefen Reaktionstemperatur der Fall), führen beide Methoden zum gleichen Ergebnis.

Die Oligomerisierung von TrMA verläuft im Anfangsstadium bis $P_n = 3$ ideal im Sinne einer "living polymerisation". Der Initiator setzt sich zunächst mit dem TrMA quantitativ unter Ausbildung des Oligomeren $P_n = 1$ um. Das Oligomer $P_n = 1$ reagiert mit weiterem TrMA überwiegend unter Bildung $P_n = 2$. Bei weiterer Monomerzugabe (Mon./Init. 2.5:1) entstehen nebeneinander Oligomere vom Polymerisationsgrad 3 und 4. Aus diesem Verhalten lassen sich Rückschlüsse auf die relative

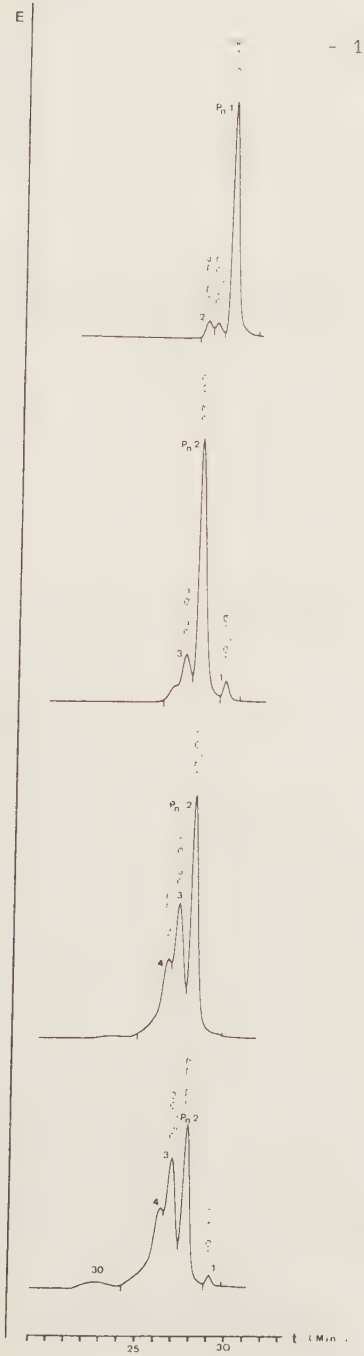


Abbildung 13:

Molekulargewichtsverteilung von TrMA-Oligomeren bei verschiedenen Mon./Init.-Verhältnissen

Reaktionsmischung TK 36

Mon./Init. 1:1

Reaktionsmischung TK 38

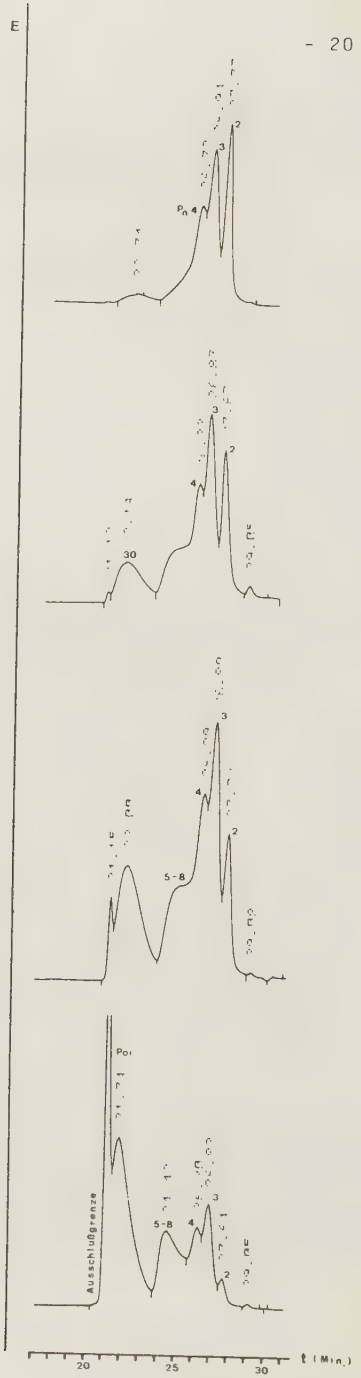
Mon./Init. 2:1

Reaktionsmischung TK 39

Mon./Init. 2.5:1

Reaktionsmischung TK 35

Mon./Init. 3:1



Reaktionsmischung TK 37

Mon./Init. 3:1

Reaktionsmischung TK 32

Mon./Init. 4:1

Reaktionsmischung TK 40

Mon./Init. 5:1

Reaktionsmischung TK 41

Mon./Init. 10:1

Reaktivität der lebenden Oligomeren ziehen:

$$Init. >> P_1 >> P_2 > P_3 \sim P_4$$

Nach Überschreiten des Polymerisationsgrades 4 zeigt das System ein anormales Verhalten. Gleichzeitig mit Oligomeren des Polymerisationsgrades P_n = 5-8 treten Polymere mit Polymerisationsgraden über P_n = 30 auf (Mon./Init. 4:1). Bei weiterer Monomerzugabe (Mon./Init. 5:1) wächst sowohl der Polymeranteil, als auch der Anteil der Oligomeren P_n = 5-8 weiter an, während die Intensität von P_n = 2-4 abnimmt. Auch bei hohen Umsätzen (Mon./Init. 10:1) liegen neben dem Polymeranteil noch Oligomere vom Polymerisationsgrad 2-8 vor.
Bemerkenswert ist die "Lücke" in der Molekulargewichtsverteilung zwischen P_n = 8 und dem Polymeranteil, die bei allen untersuchten Polymeren beobachtet wurde.

Da die TrMA-Oligomeren mit $P_n > 4$ mit der verwendeten Säulenkombination nicht mehr getrennt wurden, wurden die Reaktionsmischungen durch hydrolytische Abspaltungen der Tritylgruppen und anschließende Methylierung in Methylmethacrylat-Oligomere überführt. Abb. 14 zeigt eine typische Reaktionsmischung (TK 27) vor und nach der Derivatisierung.
Aufgrund der kleineren Molekulargewichte der MMA-Oligomeren erfolgte eine bessere Trennung im Bereich P_n = 5-8.

Bemerkenswert ist die charakteristische Intensitätsverteilung der "zurückbleibenden" Oligomere. In allen Fällen wurden Maxima bei P_n = 3 und P_n = 7-8 und ein Minimum bei P_n = 5 beobachtet.

Erste Strukturinformationen zu den Oligomeren wurden durch Vergleich der Retentionszeiten der durch Derivatisierung hergestellten MMA-Oligomeren mit direkt hergestellten MMA-Oligomeren erhalten. Die Vergleichssubstanzen wurden nach einem Verfahren von Andrews[33] durch Oligomerisierung von MMA mit 1,1-Diphenylhexyl-Lithium in THF (Mon./Init. 10:1) hergestellt.

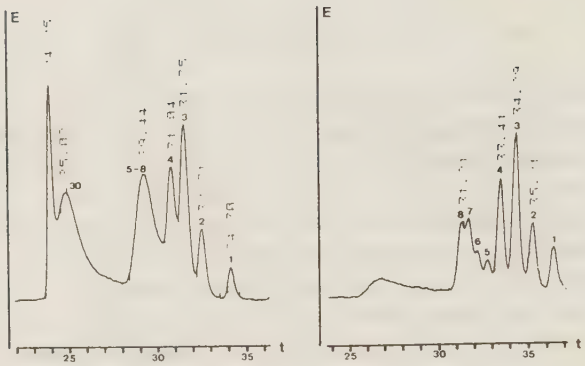
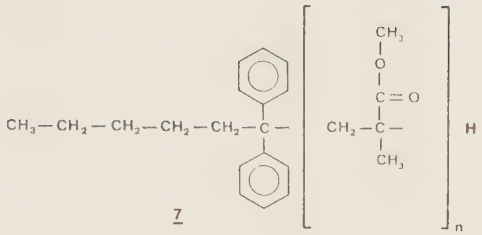


Abbildung 14: a.) TrMA-Oligomere; b.) nach Derivatisierung zu MMA-Oligomeren

TK 27 Mon./Init. 5:1

Durch Abbruch mit Methanol wurden H-termirierte Oligomere des Typs 7 erhalten. Abb. 15 zeigt das Gelchromatogramm der nach Andrews hergestellten MMA-Oligomere.
Die Retentionszeiten der durch Derivatisierung aus TrMA-Oligomeren hergestellten MMA-Oligomeren (Abb. 14) stimmen mit den Retentionszeiten der Vergleichssubstanzen gut überein. Abb. 16 zeigt eine optimierte Trennung des Oligomerenanteils P_n = 4-8 aus TK 27 (MMA-Oligomere). Auch diese Retentionszeiten zeigen gute Übereinstimmung mit den Vergleichssubstanzen. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Molekulargewichtsverteilung bei verschiedenen Monomer/Initiatorverhältnissen. Die angegebenen Ausbeuten sind in mol% angegeben, und geben somit die Zahlenverhältnisse der einzelnen Oligomeren wieder.



7

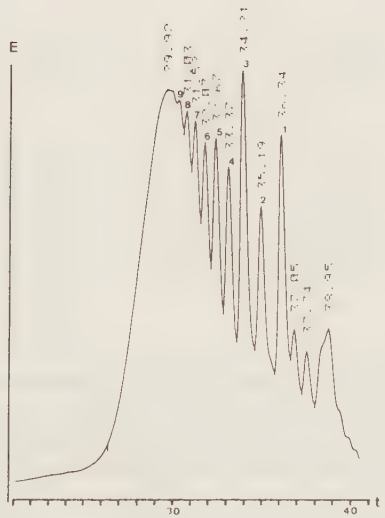


Abbildung 15: Homologe Reihe von MMA-Oligomeren (nach Andrews)
Trennbedingungen A

Die mol% sind aus Massenprozent berechnet, welche wiederum durch Integration der Gelchromatogramme erhalten wurden.
Die Gelchromatogramme wurden mit einem UV-Detektor aufgenommen, daher sind die Peakflächen abhängig von der Konzentration und den Extinktionskoeffizienten der einzelnen Oligomeren.

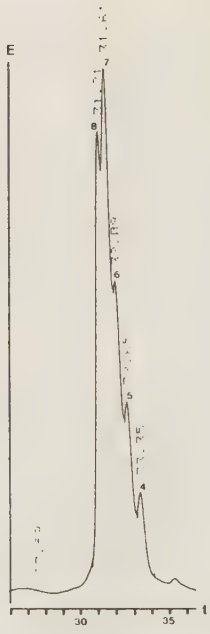


Abbildung 16: Optimierte Trennung des Oligomeranteils P_n = 4-8 aus Abb. 14 ; Trennbedingungen A

UV-Untersuchungen an isolierten Oligomeren ergaben, daß die Lösungen verschiedener Oligomere bei gleicher Einwaage gleiche Extinktionswerte zeigen (E = 0.33 ±0.01, C = 1 mg/ml, λ = 251 nm). Folglich führt die Integration der Gelchromatogramme direkt zu den relativen Massenanteilen der Oligomeren.

Tabelle 1 zeigt, daß die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen bis zu einem Mon./Init.-Verhältnis von 5:1 sehr gut reproduzierbar sind. Naturgemäß ist die Reproduzierbarkeit um so schlechter, je kleiner die eingesetzte Initiatormenge ist. Durch Vergleich des vorgegebenen Mon./Init.-Verhältnisses mit dem aus der Molekulargewichtsverteilung nach Gleichung 1

Nr.	Mon./Init.	TK	Mol%						$\bar{P}_n$
			P_1	P_2	P_3	P_4	P_{5-8}	Pol.	
1	1 : 1	17	90	10					1.1
2	1 : 1	19	93	7					1.0
3	1 : 1	21	94	6					1.0
4	1 : 1	26	96	4					1.0
5	1 : 1	36	96	4					1.0
6	2 : 1	23	18	73	6	3			1.9
7	2 : 1	28	18	71	7	3			1.9
8	2 : 1	38	8	79	8	5			2.1
9	2.5: 1	34	4	69	21	6			2.3
10	2.5: 1	39	-	57	29	14			2.6
11	3 : 1	24	2	42	30	18	3		2.8
12	3 : 1	25	4	45	27	20	4		2.8
13	3 : 1	37	1	46	34	16	2	1	2.8
14	3 : 1	35	1	46	32	18	2	1	2.8
15	4 : 1	32	1	31	36	18	11	3	3.8
16	5 : 1	27	-	19	33	18	20	10	5.4
17	5 : 1	40	-	23	33	15	21	8	5.5
18	10 : 1	41	-	11	26	22	11	30	8.5
19	10 : 1	16	-	-	13	13	29	45	11.1
20	10 : 1	10	-	-	11	11	22	56	13.5

Tabelle 1: Molekulargewichtsverteilung bei der Oligomerisierung von TrMA mit DPHLi/Spart. bei verschiedenen Mon./Init.-Verhältnissen

berechneten mittleren Polymerisationsgrad $\bar{P}_n$ lassen sich Dosierungsfehler oder die teilweise Desaktivierung aktiver Zentren durch Verunreinigungen leicht beurteilen.

$$\bar{P}_n = \frac{\Sigma P_{n_i} \cdot n_i}{100} \qquad (1)$$

$\bar{P}_n$ = Mittlerer Polymerisationsgrad

P_{n_i} = Polymerisationsgrad des Oligomeren i

n_i = Mol% des Oligomeren i

Ein wesentliches Problem bestand in der präparativen Reindarstellung der Oligomeren.
In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Minarik von der Akademie der Wissenschaften in Prag wurde eine chromatographische Säule entwickelt, mit der präparative Trennungen nach dem Prinzip der Gelpermeationschromatographie möglich waren.

Als stationäre Phase wurde ein poröses Ionenaustauscher-Harz aus Styrol-Divinylbenzol mit 6% Vernetzergehalt eingesetzt. Die Partikel des Harzes waren kugelförmig. Durch Windsichtung wurde eine Fraktion mit Teilchendurchmessern von 9-12 µ erhalten.

Eine präparative Säule mit dieser Füllung zeigte eine bemerkenswerte Trennleistung im Bereich von 0-1000 AME. Abb. 17 zeigt die Trenncharakteristik der Säule.
Oligomere Methylmethacrylate bis zum Polymerisationsgrad 4 und Tritylmethacrylate bis zum Polymerisationsgrad 2 konnten auf diese Weise isoliert werden. Bei der Gelpermeationschromatographie werden Moleküle aufgrund ihres unterschiedlichen hydrodynamischen Volumens getrennt. Stereoisomere Oligomere mit gleicher Konstitution werden gleichzeitig eluiert.

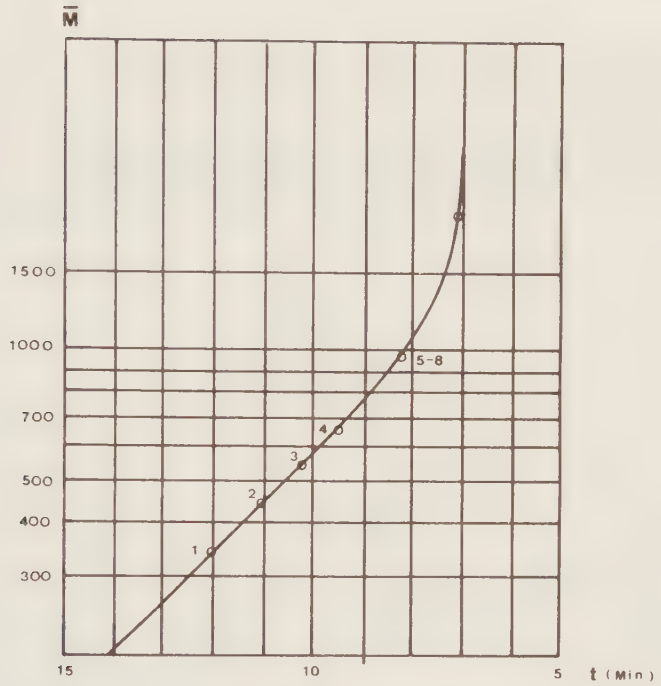
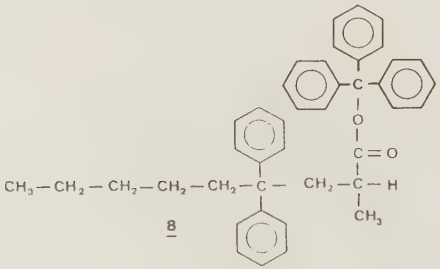


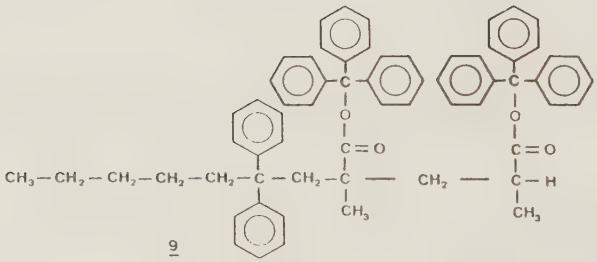
Abbildung 17: Trenncharakteristik der präparativen PM-Säule (Trennung von MMA-Oligomeren); Trennbedingungen D

2. Optische Aktivität oligomerer Tritylmethacrylate

Durch wiederholte Dosierung auf der präparativen Säule wurden der monomere und der dimere Tritylester (8 und 9) aus den Reaktionsmischungen TK 26 und TK 23 isoliert.



8



9

8 zeigte eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{20}$ = + 10.4°

9 zeigte eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{20}$ = - 11°

Aus der Reaktionsmischung TK 19 wurde ein optisch inaktiver monomerer Tritylester 8 isoliert. Bei diesem Versuch wurde in Abweichung von den anderen Umsetzungen nach der Oligomerisierung in Toluol eine größere Menge THF zu dem "lebenden" Oligomeren gegeben und erst dann mit Methanol abgebrochen. Offensichtlich führt dies zu Racemisierung.

Zur Abschätzung der optischen Drehung der höheren TrMA-Oligomeren, die in präparativem Maßstab nicht zugänglich waren, wurde folgende Versuchsanordnung eingesetzt:

Durch analytische Gelpermeationschromatographie (Trennbedingungen C) wurden die Oligomeren zunächst getrennt und anschließend durch einen RI-Detektor und die Durchflußküvette des Polarimeters geleitet.

Für jedes getrennte Oligomer wurde somit je ein Polarimeter-Signal und ein RI-Signal erhalten, die mit einem Zweikanalschreiber übereinander dargestellt wurden. Die Abbildungen 18 und 19 zeigen zwei typische Chromatogramme. Sie lassen erkennen, daß die Oligomeren vom Polymerisationsgrad 2-8 negative Drehwerte aufweisen, während die höhermolekularen Anteile sehr stark positiv drehen.

Die Chromatogramme lassen sich halbquantitativ auswerten. Der RI-Detektor ist ein Massendetektor. Die Peakhöhen der RI-Signale sind somit ein Maß für die Konzentration der Oligomeren, während die Peakhöhen der Polarimetersignale ein Maß für die optische Drehung darstellen. Durch Bildung der Quotienten aus Peakhöhen der Polarimeter- und RI-Signale lassen sich relative Drehwerte der Oligomeren ermitteln, welche über eine Eichung mit den in Reinsubstanz isolierten TrMA-Oligomeren P_n = 1 und 2 in spezifische Drehungen umgerechnet werden.

Eichbeziehung:

$$\frac{\text{Peakhöhe Pol.}}{\text{Peakhöhe RI}} \; 39.7 = [\alpha]_D^{20}$$

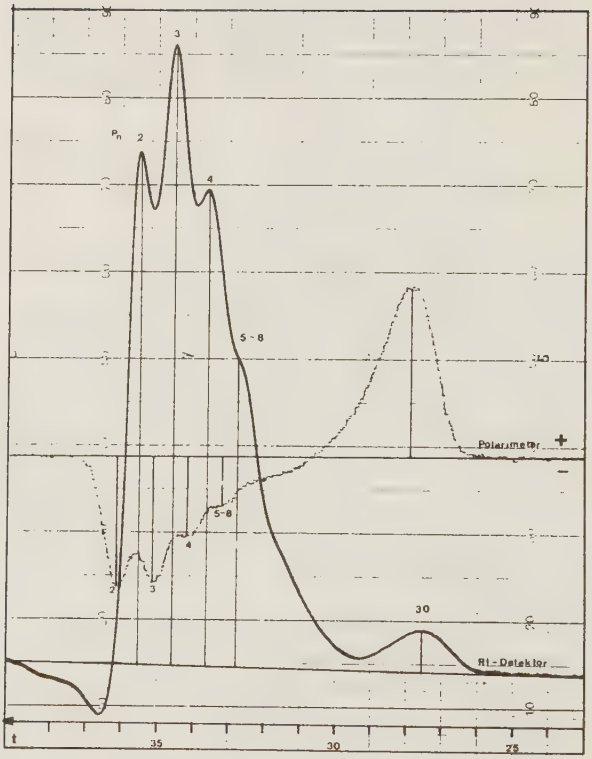


Abbildung 18: Gelchromatogramm der Reaktionsmischung TK 37 (Mon./Init. 3:1); Trennbedingungen C

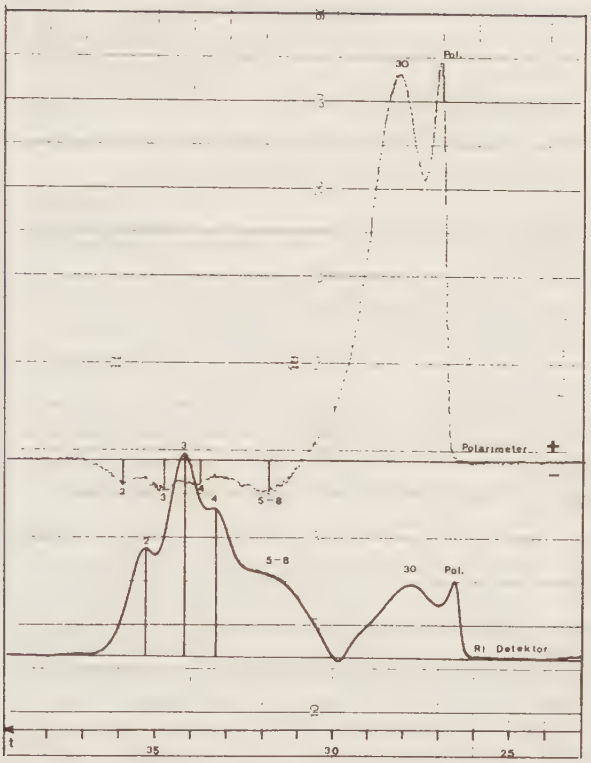


Abbildung 19: Gelchromatogramm der Reaktionsmischung TK 40 (Mon./Init. 5:1); Trennbedingungen C

Tabelle 2 zeigt die auf diesem Wege ermittelten Drehwerte oligomerer Tritylmethacrylate. Zusätzlich sind die Drehwerte der isolierten Oligomere von P_n = 1 und 2 mit aufgenommen.

Pol.	Mon./Init.	P_n	$[\alpha]_D^{20}$
TK 19	1 : 1	1	0
TK 21	1 : 1	1	+ 7.1
TK 26	1 : 1	1	+10.4
TK 23	2 : 1	2	-11.0
TK 34	2.5: 1	2	-13.5
TK 35	3 : 1	2	-13.5
TK 32	4 : 1	2	-13.8
TK 40	5 : 1	2	-13.2
TK 34	2.5: 1	3	- 7.5
TK 35	3 : 1	3	- 9.1
TK 32	4 : 1	3	- 8.7
TK 40	5 : 1	3	- 8.5
TK 41	10 : 1	3	- 8.0
TK 34	2.5: 1	4	- 8.0
TK 35	3 : 1	4	- 9.1
TK 32	4 : 1	4	- 8.8
TK 40	5 : 1	4	- 9.6
TK 32	4 : 1	5-8	-22.8
TK 40	5 : 1	5-8	-20.5
TK 41	10 : 1	5-8	-30.5
TK 40	5 : 1	Pol. (30)	+303°

Tabelle 2: Optisch aktive TrMA-Oligomere

3. Optische Aktivität der MMA-Oligomeren

Durch präparative Gelpermeationschromatographie konnten MMA-Oligomere mit Polymerisationsgraden von 1-4 isoliert werden. Ferner wurden auf diese Weise Oligomere vom Polymerisationsgrad 5-8 als Mischfraktion erhalten.

Durch Derivatisierung der TrMA-Oligomermischungen 1-20 aus Tabelle 1 stand ein breites Spektrum von MMA-Oligomeren aus Oligomerisierungsexperimenten mit unterschiedlichen Umsätzen zur Verfügung.

Bei der Derivatisierung werden die sterisch anspruchsvollen Tritylgruppen gegen Methylgruppen ausgetauscht. Infolgedessen sind bei den MMA-Oligomeren keine starren Helix-Strukturen möglich. Die optische Aktivität der MMA-Oligomeren resultiert folglich aus der Chiralität asymmetrischer C-Atome in der Hauptkette. Da bei der Derivatisierung keinerlei chemische Veränderungen in der Hauptkette ablaufen, sind alle strukturellen und stereochemischen Befunde, die sich aus der Untersuchung der MMA-Oligomeren ergeben, auch für die entsprechenden TrMA-Oligomeren gültig.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die isolierten MMA-Oligomere und ihre spezifische Drehung.
Beim Vergleich der Drehwerte sind zwei "Trends" erkennbar:

1) Mit steigendem Polymerisationsgrad nimmt der Wert der spezifischen Drehung vom P_n = 1 bis 3 ab und erreicht bei P_n = 3 ein Minimum. Anschließend steigt der Wert bis P_n = 5-8 wieder an (Abb. 20).
   Hierbei ist bemerkenswert, daß das Oligomer mit P_n = 3 in Abb. 14 unter den "zurückbleibenden" Oligomeren bereits durch sein Intensitätsmaximum auffiel.
2) Auch beim Vergleich der Drehwerte von Oligomeren mit gleichem Polymerisationsgrad sind signifikante Unterschiede erkennbar. Es zeigte sich, daß die Drehwerte der Oligomeren mit steigendem Reaktionsumsatz allgemein abnehmen.

Pol.	Mon./Init.	isol. Oligomer P_n	$[\alpha]_D^{20}$
TK 17	1 : 1	1	+ 8.4
TK 26	1 : 1	1	+ 8.2
TK 28	2 : 1	2	-10.3
TK 24	3 : 1	2	-16.5
TK 37	3 : 1	2	-15.9
TK 40	5 : 1	2	-17.7
TK 28	2 : 1	3	-11.3
TK 24	3 : 1	3	-24.3
TK 37	3 : 1	3	-24.6
TK 27	4 : 1	3	-28.5
TK 24	3 : 1	4	+ 5.7
TK 37	3 : 1	4	+ 4.1
TK 27	4 : 1	4	-10.4
TK 41	10 : 1	4	- 9.9
TK 27	4 : 1	5-8	+ 6.6
TK 40	5 : 1	5-8	+ 8.9
TK 41	10 : 1	5-8	+ 7.0
TK 40	5 : 1	30	0
TK 41	10 : 1	50	0

Tabelle 3: Optisch aktive MMA-Oligomere

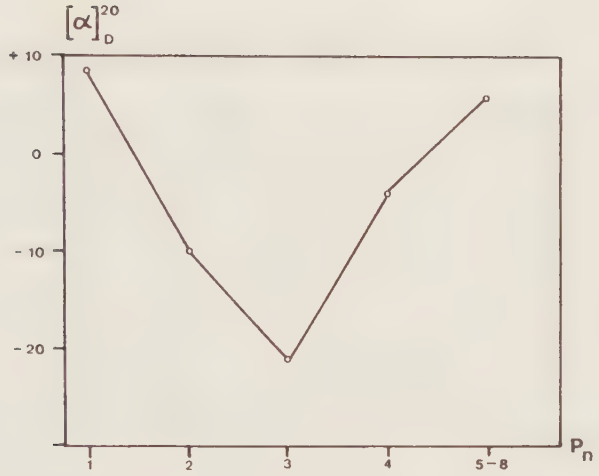


Abbildung 20: Abhängigkeit der spezifischen Drehung vom Polymerisationsgrad

Beispielsweise zeigt das Oligomer mit $P_n = 2$ bei einem Mon./Init.-Verhältnis von 2:1 eine spezifische Drehung von -10.3°. In dieser Reaktionsmischung liegt $P_n = 2$ als Hauptprodukt zu 80% vor (siehe Tabelle 1).
Ein Oligomer $P_n = 2$ aus einer Reaktionsmischung, welche bei einem Mon./Init.-Verhältnis von 5:1 entstanden ist, zeigt eine spezifische Drehung von -17.7°. In dieser Reaktionsmischung sind nur noch 20% $P_n = 2$ enthalten, und 60% des Dimeren sind zu höhermolekularen Oligomeren weitergewachsen. Offensichtlich stellt $P_n = 2$ ein Enantiomerengemisch dar, wobei die positiv drehenden Enantiomeren bevorzugt weiterwachsen, so daß bei fortschreitendem Umsatz die Drehwerte der zurückbleibenden Oligomeren zusehends negativer werden.
Der gleiche Trend wie bei $P_n = 2$ ist auch bei $P_n = 3$ und $P_n = 4$ zu beobachten.

Abb. 21 zeigt die Änderung der Drehwerte bei den Oligomeren $P_n = 2$, 3 und 4 in Abhängigkeit vom Umsatz. Als Umsatzvariable wurde dabei der mittlere Polymerisationsgrad $\overline{P}_n$, der sich aus

dem Mon./Init.-Verhältnis ergibt, eingesetzt.

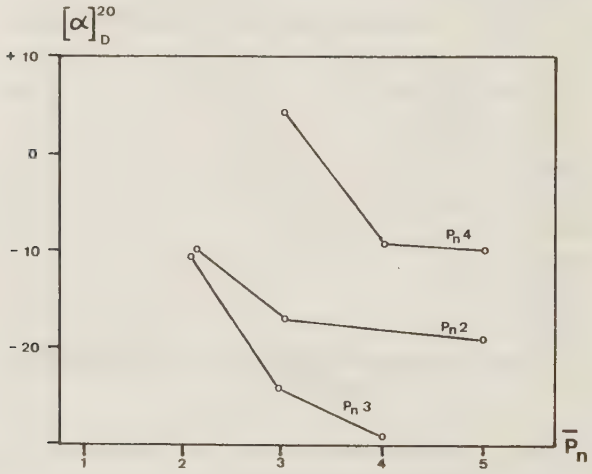
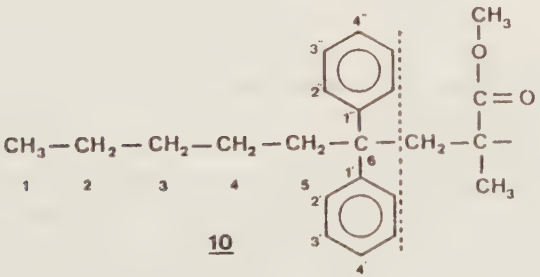


Abbildung 21: Veränderung der Drehwerte einzelner Oligomere mit steigendem Umsatz.

4. Strukturaufklärung der Oligomeren

Durch Kombination von ^{13}C-NMR-, ^{1}H-NMR- und Massenspektrometrie sollte einerseits die postulierte Konstitution der Oligomeren abgesichert werden, andererseits sollten Erkenntnisse über die stereochemische Verknüpfung der Monomereinheiten gewonnen werden. Durch die Tritylreste werden die Molekulargewichte der Oligomeren erheblich vergrößert. Gleichzeitig verleihen sie den Oligomeren eine Struktur mit geringer Segmentbeweglichkeit. Bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen machen sich die Effekte durch "Verdünnung" der interessierenden Molekülstrukturen und durch eine starke Linienverbreiterung störend bemerkbar. Für die Strukturuntersuchungen waren die durch Umesterung erhaltenen MMA-Oligomeren besser geeignet, zumal sie auch präparativ leichter zugänglich waren.

Alle untersuchten Oligomeren enthalten als Endgruppe den 1,1-Diphenylhexyl-Rest (10). Eine vergleichende Betrachtung der ^{13}C-NMR-Spektren ergab, daß die Signale dieser Teilstruktur unabhängig von der Struktur und der Länge der weiterführenden Kette immer zu gleichartigen Resonanzfrequenzen führen. Nach der Zuordnung dieser Signale wurde die weitere Interpretation der ^{13}C-NMR-Spektren sehr erleichtert.



10

Die C-Atome 1, 2 und 3 konnten durch Vergleich mit den Resonanzen höherer Alkane eindeutig zugeordnet werden. C-6 war aufgrund seiner Multiplizität im "Off-Resonanz"-Spektrum (s) zuzuordnen. Für C-4 und C-5 kamen nunmehr nur noch zwei Linien bei 38 und 23 ppm in Betracht. Infolge der Nachbarschaft der Phenylgruppen ist bei C-5 eine stärkere Entschirmung zu erwarten, so daß auch hier eine klare Zuordnung möglich war. Tabelle 4 zeigt die Zuordnung für die Alkylkette bei drei verschiedenen Oligomeren.

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
mon. Tritylester	13.1	22.4	32.3	23.6	38.0	49.6
mon. Methylester	14.0	22.4	32.4	23.6	37.4	49.2
dim. Methylester	14.0	22.4	32.4	23.6	38.1	49.3

Tabelle 4

Die beiden Phenylreste am C-6 sind diastereotop. Im Spektrum finden sich acht Signale, deren Anzahl und Intensitätsverhältnisse sich durch folgende Zuordnung erklären:

ppm	Anzahl	Zuordnung
148.3	1 C	1' 1''
147.7	1 C	
128.6	2 C	2' 2'' 3' 3''
127.7	2 C	
127.6	2 C	
127.4	2 C	
125.5	1 C	4' 4''
125.4	1 C	

Abb. 22 zeigt das ^{13}C-NMR-Spektrum des monomeren Tritylesters. Neben den Resonanzen des 1,1-Diphenylhexyl-Restes finden sich 3 Linien der Tritylgruppe bei 143.1, 128.3 (2 C) und 126.9 ppm, sowie die Resonanzen der C-Atome 7 (40.3), 8 (36.4), 9 (19.4), 10 (174.0) und 11 (89.3), die aufgrund ihrer Multiplizitäten und Erwartungsbereiche eindeutig zuzuordnen waren.
Das ^{13}C-NMR-Spektrum des monomeren Methylesters zeigte sehr ähnliche Resonanzlagen für entsprechende C-Atome und konnte ebenso vollständig zugeordnet werden.

Abb. 23 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des monomeren Methylesters. Gut separierte Signale liefern die Phenylgruppe (7.16 ppm; m), die Estermethylgruppe (3.32 ppm; s), die Methylgruppen 1 (0.80 ppm; t) und 9 (0.99 ppm; d). Die Methylengruppen 2 und 3 ergeben ein Multiplett bei 1.18 ppm. Das Signal der Methylgruppe CH_2-4 bei 0.9 ppm ist mit den benachbarten Signalen überlagert. Das endständige Proton 8 zeigt ein breites Multiplett bei 2.28 ppm. Die Protonen der Methylengruppen 5 und 7 sind durch das Asymmetriezentrum am C-8 diastereotop.

CH_2-7 ergibt durch Kopplung mit dem endständigen Proton ein typisches ABX-System. Das Doppeldublett des A-Teils liegt bei 2.81 ppm, der B-Teil interferiert mit den Signalen von CH_2-5, woraus das Multiplett bei 2.1 ppm resultiert.

Die getroffenen Zuordnungen stützen sich teilweise auf Zuordnungen analoger Protonen des dimeren Methylesters, welche durch 2D-NMR-Experimente gesichert waren.

Abb. 24 zeigt das ^{13}C-NMR-Spektrum des dimeren Methylesters. Im Spektrum finden sich zwei Peakserien mit einem Intensitätsverhältnis von 85:15, die auf das Vorliegen eines Diastereomerengemisches schließen lassen. Die "Hauptpeakserie" läßt sich vollständig den C-Atomen des dimeren Methylesters zuordnen. Neben den bereits zugeordneten Resonanzfrequenzen des Initiators finden sich im Spektrum die Signale der beiden Carbonyl-C- (176.8 und 176.2), der Ester-C- (51.4 und 51.2), der beiden Methyl-C- (20.9 und 20.2) sowie der beiden Methylen-C-Atome (46.9 und 46.8).

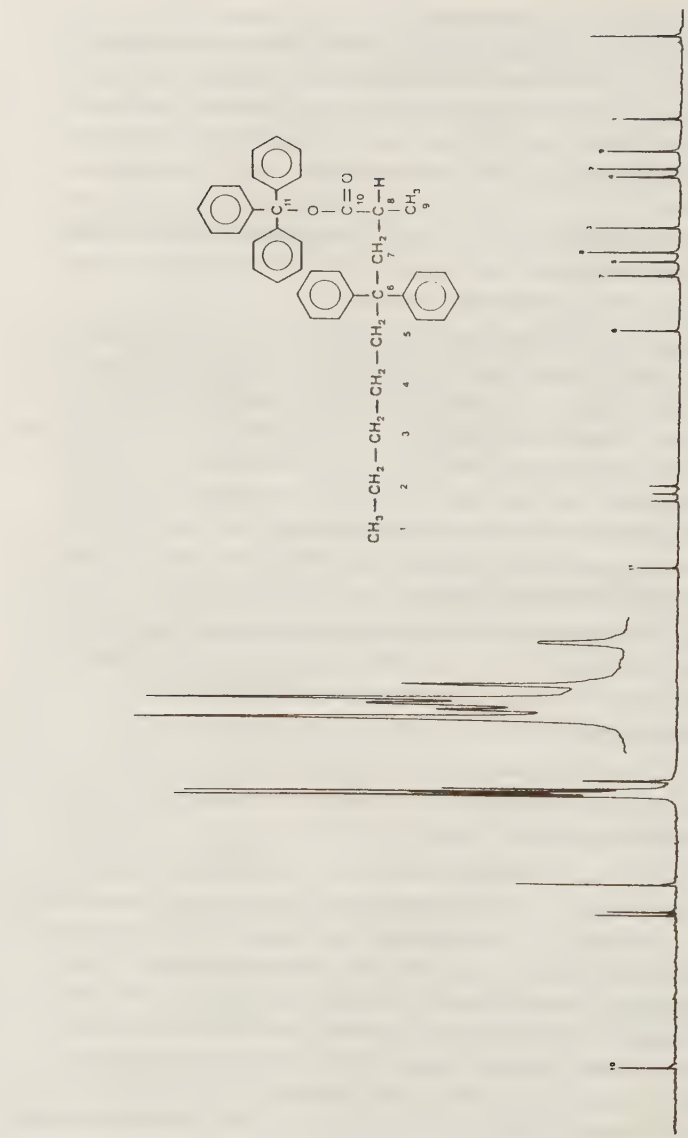


Abbildung 22: ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum des monomeren Tritylesters (25 MHz, $CDCl_3$)

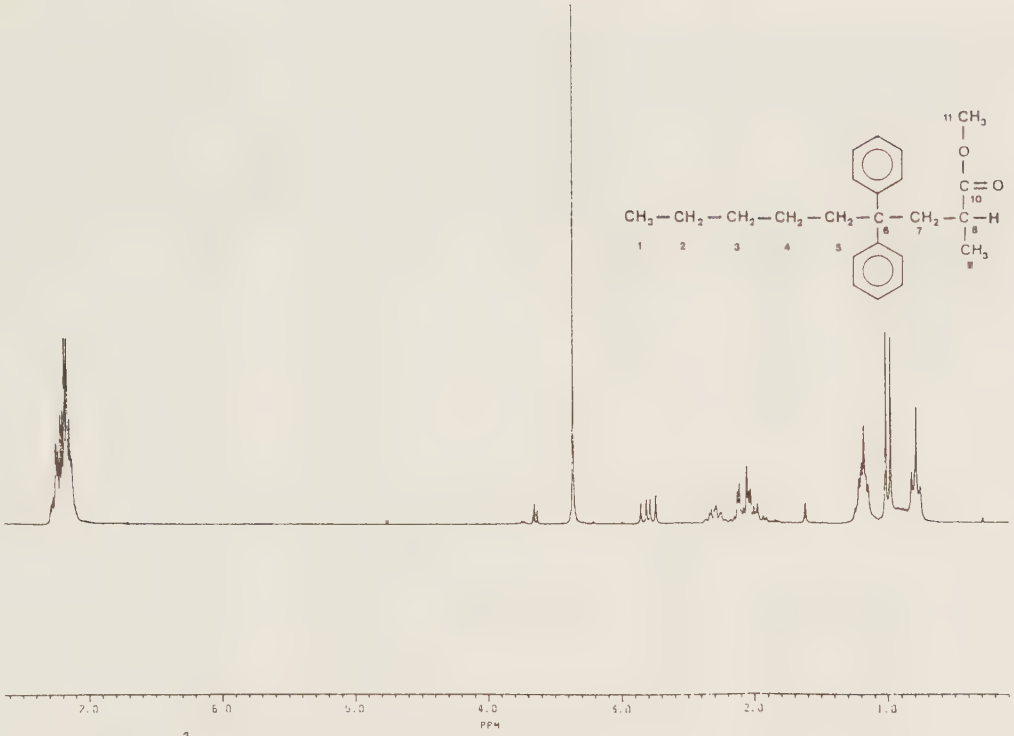


Abbildung 23: ^{1}H-NMR-Spektrum des monomeren Methylesters (200 MHz, $CDCl_3$)

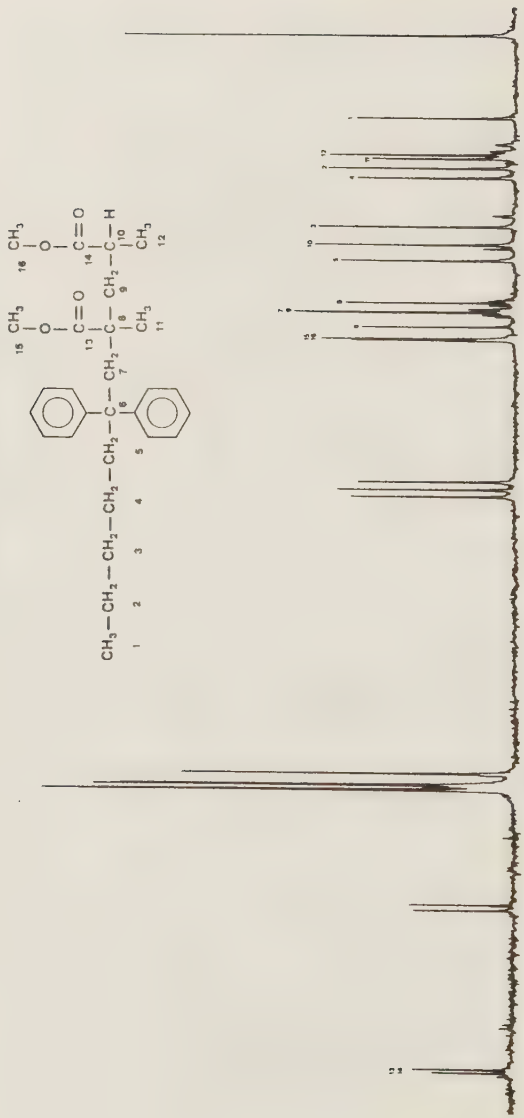


Abbildung 24: $^{13}C-\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des dimeren Methylesters (25 MHz, $CDCl_3$)

Das quartäre C-8 liegt bei 45.2 ppm und das endständige C-10 bei 35.4 ppm. Diese Zuordnungen wurden aufgrund von Erwartungsbereichen und Aufspaltungen im "Off-Resonanz"-Spektrum getroffen.

Analog ließen sich die Signale der C-Atome 7-16 des diastereomeren Nebenproduktes zuordnen. Sie zeigen gegenüber den Signalen des Hauptproduktes nur geringfügige Verschiebungen von ±0.5 ppm. Oligomere mit $P_n = 2$ wurden aus Reaktionsmischungen mit unterschiedlichem mittleren Polymerisationsgrad isoliert und durch ^{13}C-NMR charakterisiert. In allen Fällen ergab sich ein Diastereomerenverhältnis von 85:15 aus den mittleren Intensitätsverhältnissen der beiden Peakserien.

Abb. 25 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des dimeren Methylesters. Der 1,1-Diphenylhexyl-Rest führt zu ähnlichen Signalen wie beim monomeren Methylester. CH_3-1 erscheint bei 0.77 ppm (t), die Methylengruppen CH_2-2 und CH_2-3 liefern wieder ein Multiplett bei 1.15 ppm, CH_2-4 liegt bei 0.9 ppm. Die diastereotopen Protonen CH_2-5 ergeben zwei Signalgruppen bei 2.21 und 1.98 ppm. Die Resonanzen der Estermethylgruppen liegen bei 3.35 und 3.60 ppm. Die diastereotopen Protonen der Methylengruppe 7 liefern wie beim monomeren Methylester zwei Signale bei 2.85 und 2.38 ppm, die durch die geminale Kopplung zu Dubletts aufspalten. Das endständige Proton 10 ergibt wiederum ein breites Multiplett bei 2.45 ppm. Die Methylgruppen 11 und 12 führen zu Resonanzen bei 0.78 (s) und 1.05 (d) ppm.

Die Signale des diastereomeren Nebenproduktes sind teilweise durch die Resonanzen des Hauptproduktes überdeckt. Immerhin liefern die Estermethylgruppen 15 und 16, die Methylenprotonen 7 und 9 sowie die Methylgruppe 12 separierte Signale. Wichtige Hinweise auf die stereochemische Verknüpfung der beiden Monomereinheiten liefern die Signale der diastereotopen Protonen am C-9.

Das Hauptdiastereomer zeigt 2 Doppeldubletts bei 1.3 und 2.25 ppm, das in geringerer Menge vorliegende Diastereomer hingegen liefert zwei Doppeldubletts bei 1.7 und 1.9 ppm (Abb. 26).

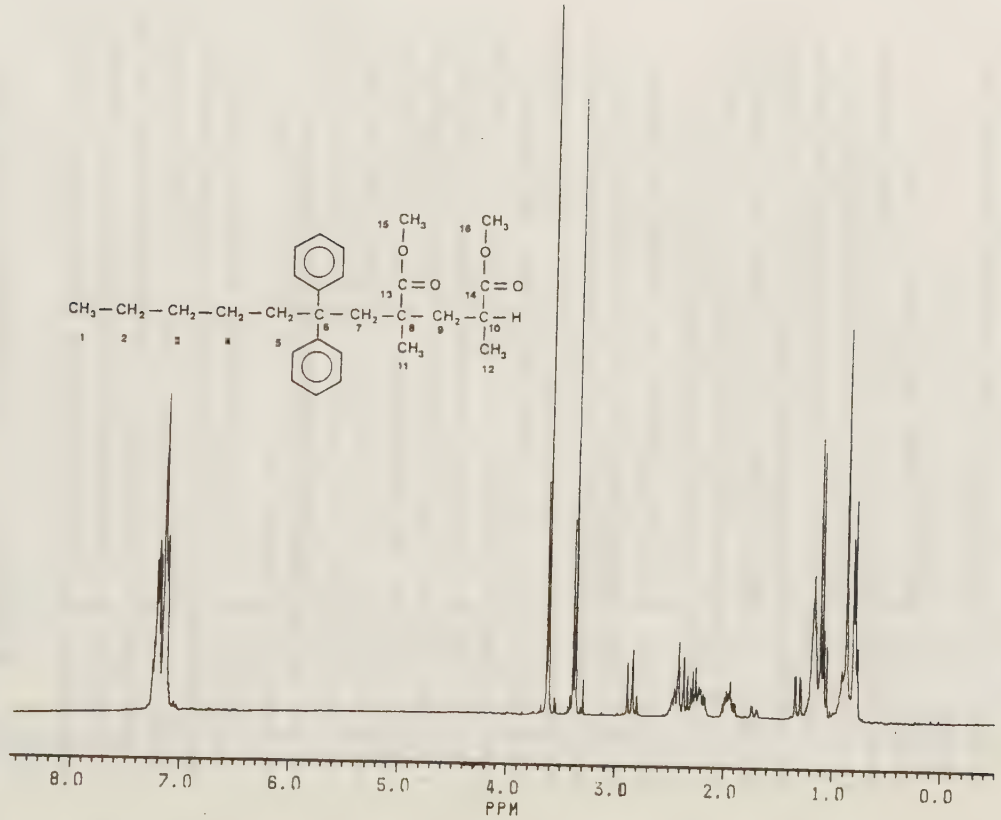


Abbildung 25: ^{1}H-NMR-Spektrum des dimeren Methylesters (300 MHz, $CDCl_3$)

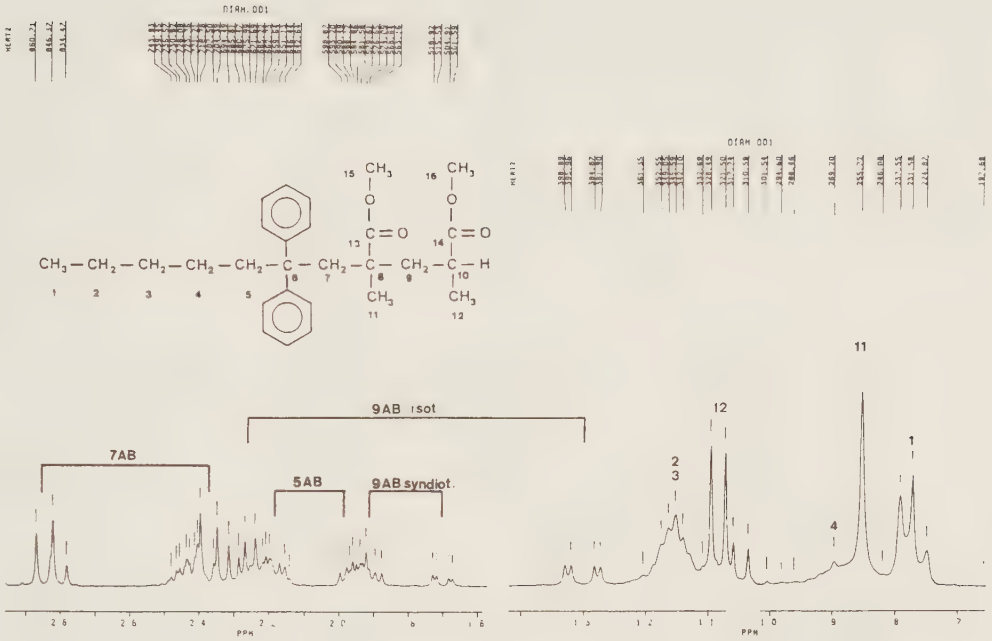


Abbildung 26: ^{1}H-NMR-Spektrum des dimeren Methylesters (Spreizung, 300 MHz, $CDCl_3$)

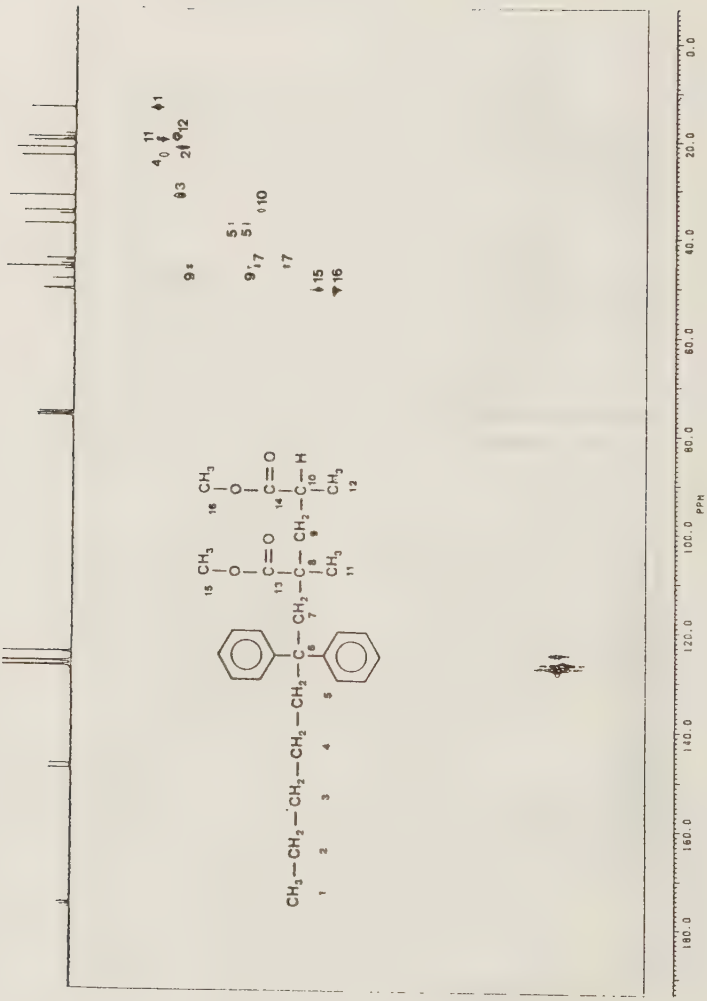


Abbildung 27: C,H-Verschiebungskorrelation des dimeren Methylesters (300 MHz, $CDCl_3$)

Im Polymethylmethacrylat zeigen die entsprechenden Methylengruppen in isotaktischen Triaden zwei Dubletts bei 1.5 und 2.2 ppm, während die Methylenprotonen in syndiotaktischen Triaden magnetisch äquivalent sind und daher ein Singulett bei 2 ppm liefern[34-36].

Bei den Oligomeren ist, bedingt durch den Einfluß der nahe liegenden Endgruppen, mit Abweichungen von den bei Polymeren beobachteten Resonanzfrequenzen zu rechnen. Dennoch gibt das Vorliegen zweier eng zusammenliegender Signale des Nebenproduktes in unmittelbarer Nähe des für syndiotaktische Triaden zu erwartenden Signals einen wichtigen Hinweis darauf, daß es sich hierbei um ein "syndiotaktisches" Dimer handelt.

Die weit auseinander liegenden Signale des Hauptdiastereomeren in der Nähe der bei isotaktischen Triaden beobachteten Resonanzen lassen auf eine "isotaktische" Verknüpfung schließen.

Unter syndiotaktischer bzw. isotaktischer Verknüpfung bei Oligomeren ist die in Abb. 28 dargestellte stereochemische Anordnung der Monomereinheiten zu verstehen.

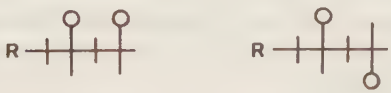


Abbildung 28: a = isotaktisch, b = syndiotaktisch

Die oben beschriebenen Zuordnungen stützen sich auf eine C,H-Verschiebungskorrelation (Abb. 27). Dieses Verfahren war insbesondere bei der Zuordnung der stark überlagerten Signale der Methylenprotonen 5, 7 und 9 von großem Nutzen.

Abb. 29 zeigt das ^{13}C-NMR-Spektrum des trimeren Methylesters. Es findet sich nur eine einzige Peakserie, die vollständig zugeordnet werden kann. somit handelt es sich hier im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit von ^{13}C-Experimenten um eine reine Verbindung. Neben den Signalen des 1,1-Diphenylhexyl-Restes enthält das Spektrum je drei Resonanzlinien für die Carbonyl-Kohlenstoffatome 16, 17, 18 (176.9, 176.7, 176.6), für die Methyl-Kohlenstoffatome 13, 14, 15 (20.3, 23.3, 20.0) und die drei Methylengruppen 7, 9, 11 (49.2, 52.4, 42.0). Die beiden quartären C-Atome 8 und 10 führen zu Signalen bei 45.2 und 44.9 ppm. Das endständige C-12 erscheint bei 35.7 ppm.

Die Abb. 30 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des trimeren Methylesters. Der Initiatorrest führt zu den Resonanzen bei 7.20 ppm (Arom. H), 0.80 ppm (CH_3-1), 1.15 ppm (CH_2-2, 3), 0.85 ppm (CH_2-4), 1.95 ppm (CH_A-5) und 2.10 ppm (CH_B-5), die auch bei dem dimeren Methylester beobachtet wurden.

Die Estermethylgruppen liefern drei Singuletts bei 3.60, 3.50 und 3.36 ppm. Die drei Methylgruppen 13, 14 und 15 führen zu Resonanzen bei 1.10 und 0.82 ppm, die mit den Signalen der Alkylkette des Initiators interferieren. Die Methylengruppe CH_2-7 zeigt wie beim dimeren Methylester zwei Dubletts bei 2.83 und 2.35 ppm. Das Multiplett des endständigen Protons bei 2.4 ppm ist teilweise von benachbarten Signalen überlagert.

Die wichtigste Strukturinformation ist analog zum dimeren Methylester in den Signallagen der Methylengruppen CH_2-9 und CH_2-11 enthalten.

Zwei Dubletts bei 1.78 und 2.23 ppm mit einer geminalen Kopplung von ^{2}J = 14 Hz sind den Protonen von CH_2-9 zuzuordnen. Die Doppeldubletts der Methylenprotonen CH_2-11 liegen bei 1.20 und 2.4o ppm.
Ein Vergleich der Signale von CH_2-11 mit den Resonanzen der analogen CH_2-9-Gruppe des isotaktischen Dimeren (Doppeldubletts bei 2.28 und 1.30 ppm) führt zu dem Schluß, daß die Monomereinheiten 2 und 3 isotaktisch verknüpft sind.

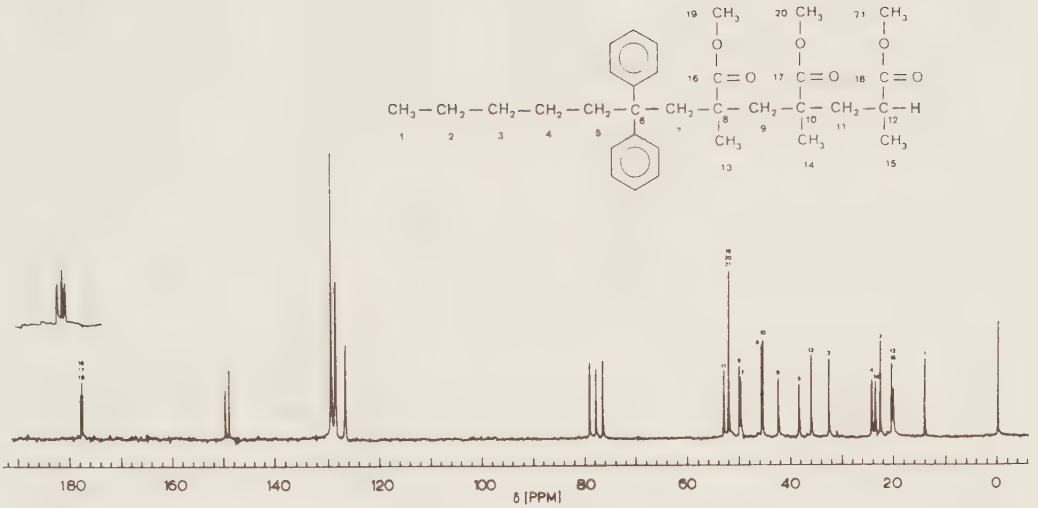


Abbildung 29: ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum des trimeren Methylesters (25 MHz, $CDCl_3$)

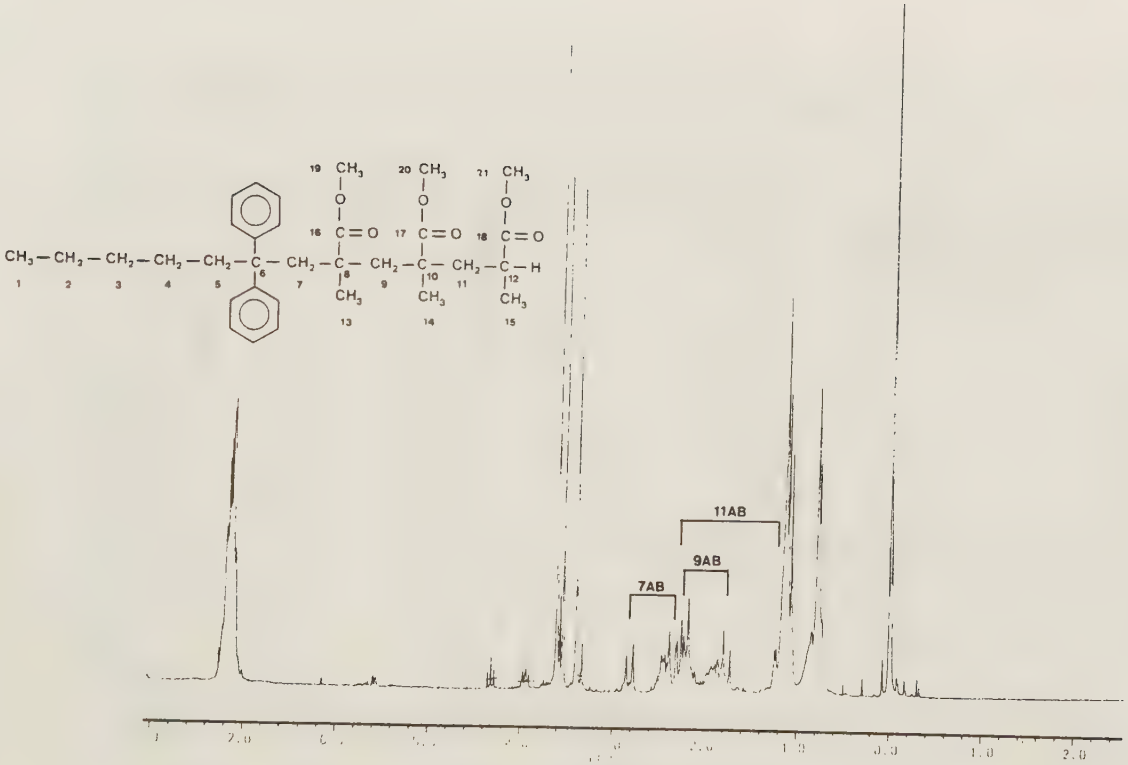


Abbildung 30: ^{1}H-NMR-Spektrum des trimeren Methylesters (200 MHz, $CDCl_3$)

Die Methylengruppe CH_2-9 befindet sich in einer polymerähnlichen Umgebung. Die Signale liegen nahe bei den Resonanzfrequenzen von CH_2-Gruppen isotaktischer Triaden. Somit ist auch bei den Monomereinheiten 1 und 2 auf eine isotaktische Verknüpfung zu schließen.

Als Ergebnis dieser Zuordnung folgt, daß das isolierte Trimer die in Abb. 31 gezeigte rein isotaktische Struktur aufweist.

Abbildung 31: Struktur des trimeren Methylesters

Der trimere Methylester, dessen Spektrum hier diskutiert wurde, wurde aus Reaktionsmischung TK 37 (Mon./Init.-Verhältnis 3:1) erhalten. Ein trimerer Methylester aus Reaktionsmischung TK 27 zeigte ein gleichartiges ^{1}H-NMR-Spektrum.

Tetramerer Methylester

Bei den aus den Reaktionsgemischen TK 32 und TK 37 erhaltenen MMA-Oligomeren P_n = 4 handelte es sich um Gemische zweier Diastereomere im Verhältnis von nahezu 1:1. Abb. 32 zeigt das ^{13}C-NMR-Spektrum, welches durch eine Vielzahl von Linien, die sich teilweise überlagern, gekennzeichnet ist. Das entsprechende "Off-Resonanz"-Spektrum ergab infolge der Überlagerung keine ausreichenden Hinweise auf den Substitutionsgrad der einzelnen C-Atome. Die gewünschten Informationen brachte ein "DEPT"-Zusatzexperiment. Bei "DEPT" handelt es sich um

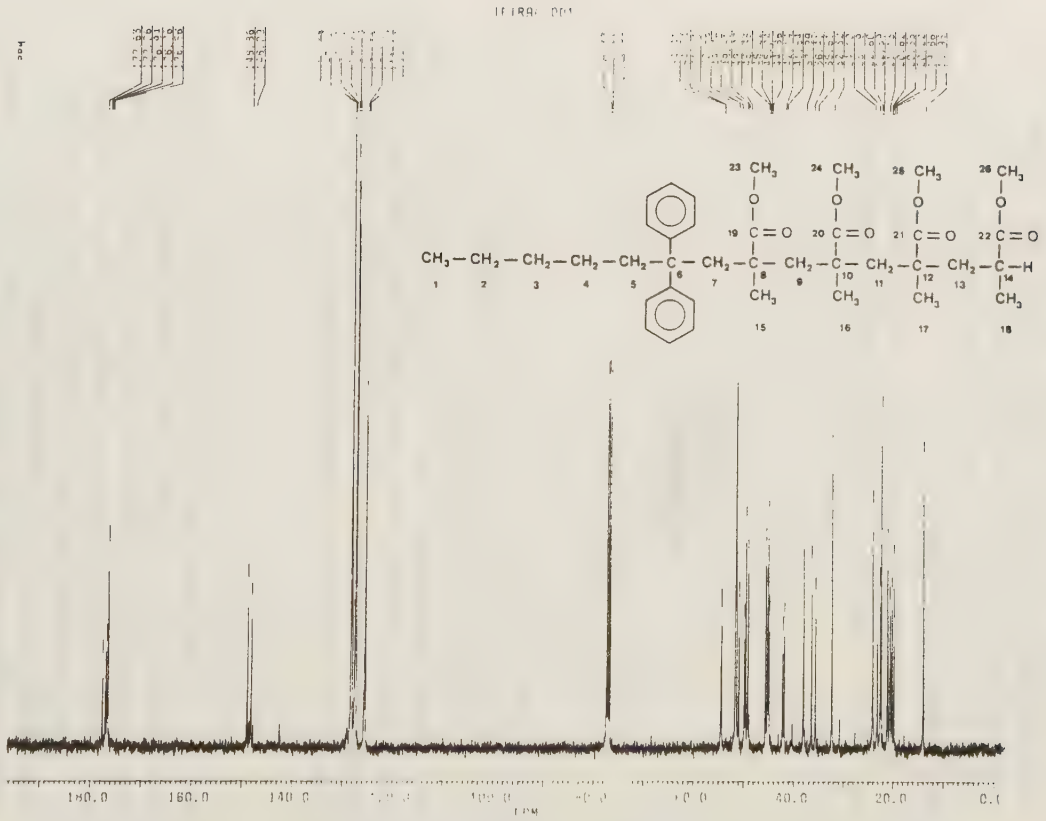


Abbildung 32: $^{13}C-\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des tetrameren Methylesters (125 MHz, $CDCl_3$)

eine moderne Pulsfolge, die bewirkt, daß CH- und CH_3-Gruppen positive, CH_2-Gruppen hingegen negative Signale im Spektrum liefern. Quartäre C-Atome zeigen im "DEPT"-Spektrum keine Resonanzen[37].

Die C-Atome der beiden Diastereomeren ließen sich gruppenweise zuordnen.

Die Resonanzen des Initiators wurden bereits allgemein diskutiert. Im Bereich der Carbonylgruppen bei 176 ppm fanden sich durch Überlagerung 5 Signale. Die C-Atome der Estermethylgruppen erscheinen wie beim p-MMA bei 51.5 ppm.

Zwischen 44.9 und 45.6 ppm finden sich durch Überlagerung 4 Signale der quartären C-Atome C-8, C-10 und C-12.

Die endständigen C-Atome C-14 der beiden Diastereomeren führen zu Resonanzen bei 36.4 und 35.7 ppm. Die relativ große Differenz der beiden Signale gab erste Anhaltspunkte dafür, daß die Diastereomeren Unterschiede in der Verknüpfung der Monomereinheiten 3 und 4 aufweisen. Im Bereich von 20.6 bis 23.2 ppm liegen 7 Resonanzen der Methylgruppen C-15, C-16, C-17, C-18. Die Signale der Methylenkohlenstoffe C-9, C-11 und C-13 finden sich paarweise bei 54.4 54.3/50.9 49.8/ 41.9 42.2 ppm.
Abb. 33 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des tetrameren Methylesters; Abb. 34 zeigt zusätzlich einen gespreizten Ausschnitt des Spektrums. Ein unverzichtbares Hilfsmittel für die Interpretation eines derart komplex aufgebauten Spektrums war eine C,H-Korrelation (Abb. 35).

Der 1,1-Diphenylhexyl-Rest führt zu Resonanzen bei 7.2 (Arom. H), 0.78 (CH_3-1), 1.17 (CH_2-2 und 3), 0.80 (CH_2-4), 1.85 (CH_A-5) und 2.13 ppm (CH_B-5).

Die Estermethylgruppen ergeben 4 Signale bei 3.62, 3.61, 3.5 und 3.38 ppm.

Die Signale der Methylgruppen 15, 16, 17 überlagern sich zu einem Multiplett bei 1.10 ppm, während die endständige Methylgruppe 18 ein Signal bei 1.05 ppm liefert.

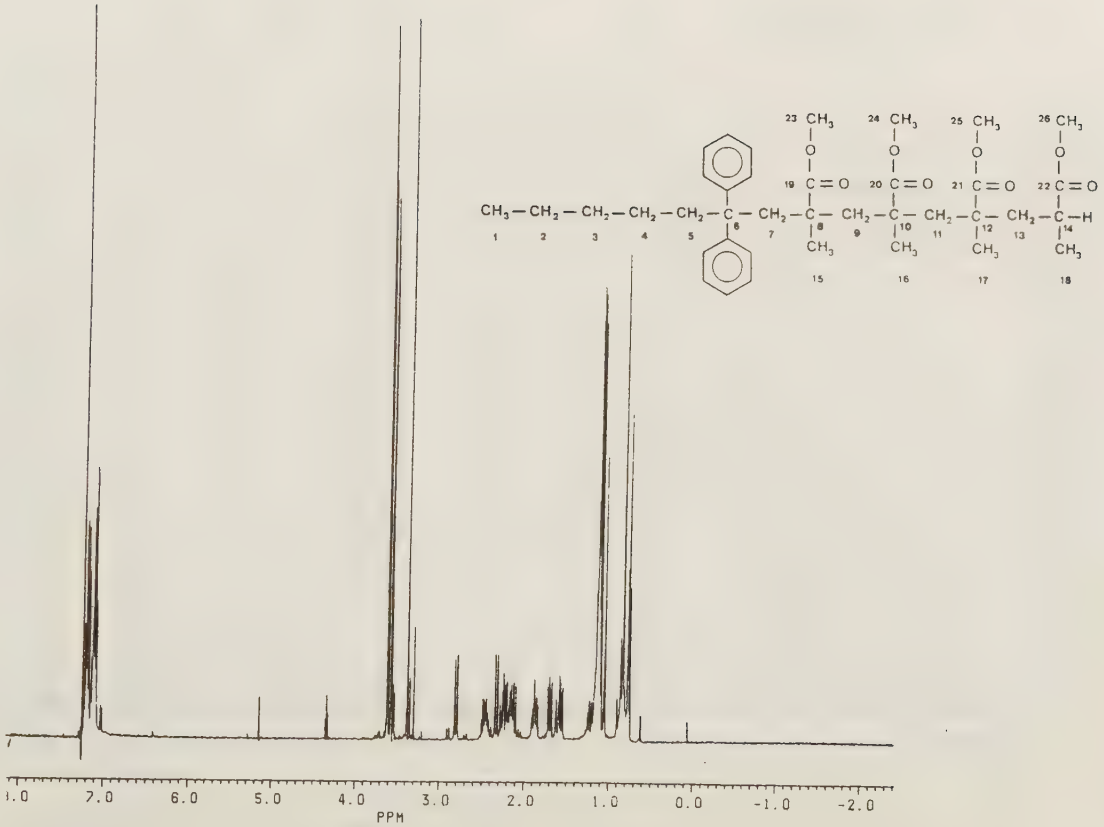


Abbildung 33: ^{1}H-NMR-Spektrum des tetrameren Methylesters (500 MHz, $CDCl_3$)

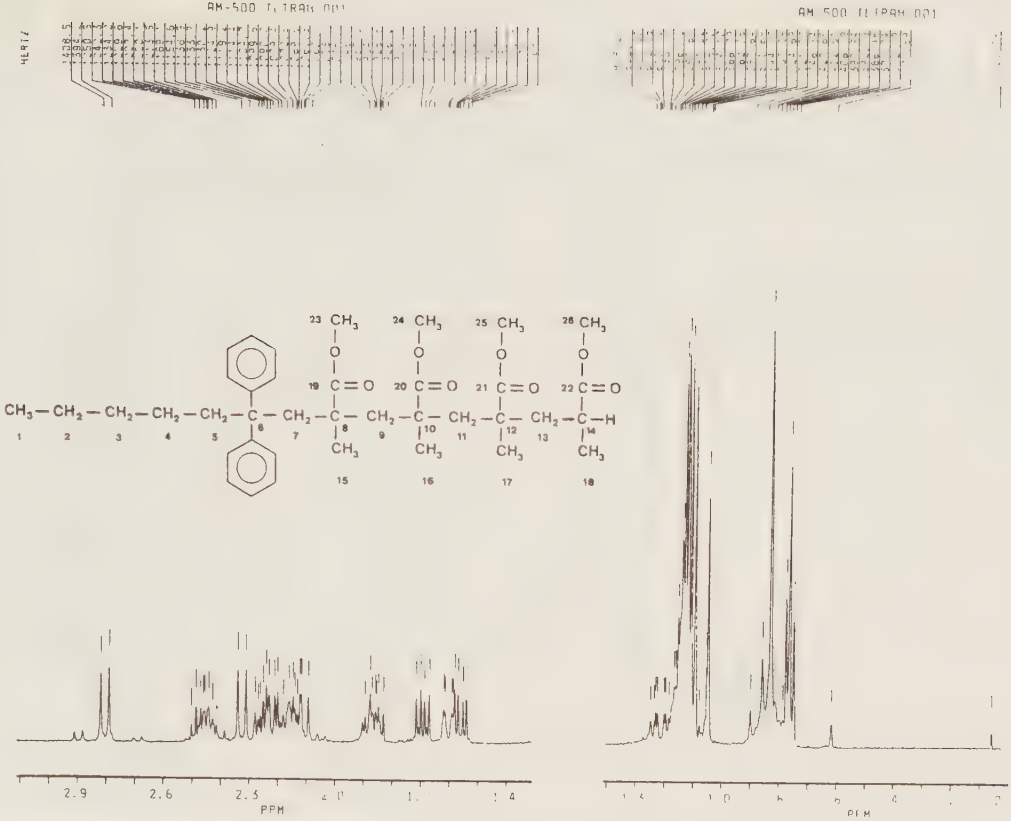


Abbildung 34: ^{1}H-NMR-Spektrum des tetrameren Methylesters (Spreizung, 500 MHz, $CDCl_3$)

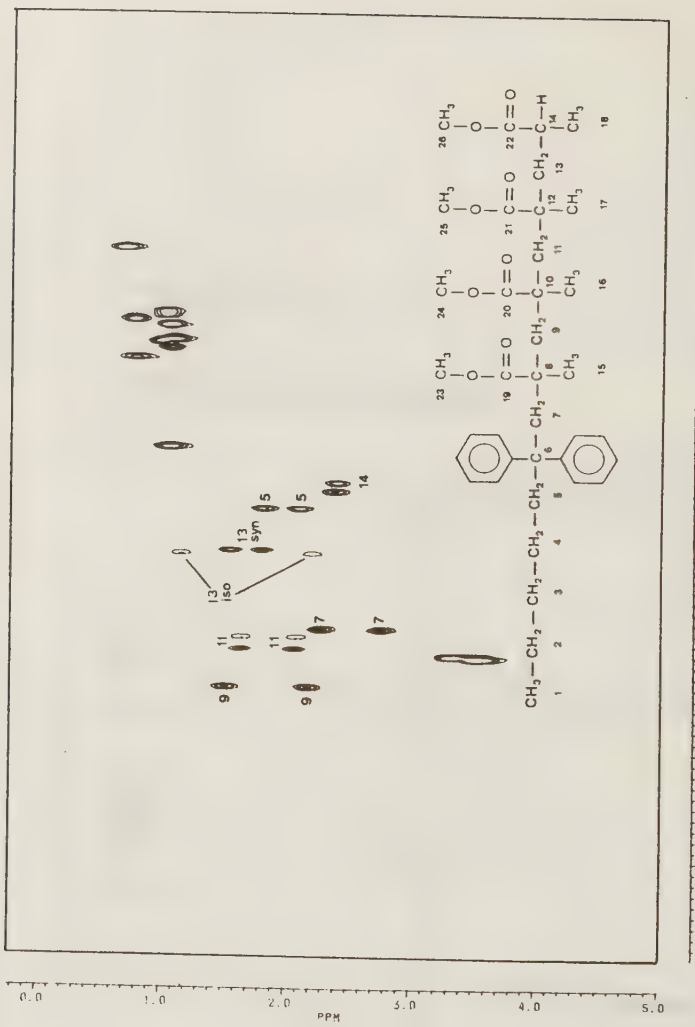


Abbildung 35: C,H-Korrelation des tetrameren Methylesters
(500 MHz, $CDCl_3$)

Das endständige Proton CH-14 ergibt ein Signal bei 2.45 ppm. Wie bei den Oligomeren vom Polymerisationsgrad 2 und 3 lag auch bei dem tetrameren Methylester der Schlüssel zur Aufklärung der stereochemischen Verknüpfung der Monomereinheiten in Signallagen der Methylengruppen. Im C,H-Korrelationsdiagramm finden sich im Bereich von 40-60 ppm auf der ^{13}C-Skala 6 AB-Systeme. Die Protonen am C-7 zeigen eine Tieffeldverschiebung bedingt durch die Nachbarschaft der beiden Phenylreste. Sie waren den Signalen bei 2.81 und 2.33 ppm zuzuordnen (vgl. auch analoge Protonen bei P_n = 2 und 3).

Die Resonanzen der C-Atome bei 41.9 und 42.2 ppm korrelieren mit je einem Protonenpaar mit extrem großer und extrem kleiner Differenz in der chemischen Verschiebung. Ein Vergleich mit den Signalen der endständigen Methylengruppen CH_2-9 bei dem isotaktischen und syndiotaktischen Dimeren ergibt eine gute Übereinstimmung. Somit sind die Signale bei 1.55 und 1.77 ppm der Methylengruppe 13 eines Diastereomeren mit syndiotaktischer Verknüpfung den Monomereinheiten 3 und 4 zuzuordnen. Die Signale bei 1.20 und 2.23 ppm hingegen stammen von der Methylgruppe 13 eines Diastereomeren mit isotaktischer Verknüpfung der Monomereinheiten 3 und 4.

Die Signale der verbleibenden Methylengruppen 9 und 11 zeigen die für isotaktische Triaden charakteristischen Aufspaltungen und Resonanzfrequenzen (vgl. analoge Protonen im trimeren Methylester). Die Signalgruppen bei 2.22 und 1.59 ppm werden den Methylenprotonen 9 beider Diastereomere zugeordnet. Die Methylengruppen 11 beider Diastereomere führen im Protonenspektrum zu Resonanzfrequenzen bei 2.12 und 1.60 ppm.

Das Ergebnis der oben getroffenen Zuordnungen zeigt Abb. 36: Das MMA-Oligomer P_n = 4 liegt als ca. 1:1-Gemisch der abgebildeten Diastereomere vor.

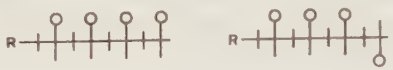


Abbildung 36: Diastereomere des tetrameren Methylesters

MMA-Oligomere mit P_n = 5-8

Abb. 37 zeigt ein ^{1}H-NMR-Spektrum einer Oligomerenfraktion mit P_n = 5-8. Sie wurde durch präparative Gelpermeationschromatographie aus der derivatisierten Reaktionsmischung TK 27 abgetrennt.

Das Spektrum zeigt schon deutliche Züge eines Polymerspektrums. Die Phenylreste der Endgruppe liefern einen breiten Peak bei 7.2 ppm. Die Signale der Estermethylgruppen überlagern sich zu breiten zentrierten Multipletts bei 3.63 ppm. Im Bereich der Methylengruppen dominieren zwei Dubletts bei 1.56 und 2.18 ppm, die mit den in hochisotaktischem p-MMA gefundenen Resonanzfrequenzen exakt übereinstimmen. Ein weiterer Hinweis auf die hochisotaktische Struktur des Oligomerenanteils P_n = 5-8 ergibt sich aus der Lage des Hauptpeaks im Bereich der Methylresonanzen bei 1.2 ppm. Auch hier stimmt die Resonanzfrequenz mit dem bei isotaktischem MMA gefundenen Wert voll überein.

Chromatographische Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse

Die bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung gefundenen Diastereomerenverhältnisse bei den oligomeren Methylmethacrylaten mit P_n = 2-4 sollten auf einem zweiten, unabhängigen Weg überprüft werden. Daher wurden Trennversuche mit Hilfe der Hochdruckflüssigchromatographie an Kieselgel unternommen.

Durch Variation der Lösungsmittelpolarität wurden für jedes Oligomer optimale Trennbedingungen gefunden, die zu einer vollständigen Separierung der Diastereomeren im Chromatogramm führten.

Oligomere mit P_n = 2 aus den Reaktionsmischungen TK 28, TK 37 und TK 24 ergaben im Chromatogramm zwei Peaks mit Intensitätsverhältnissen von 85:15, 89:11 und 86:14 (syndiotaktisches und isotaktisches Dimer).

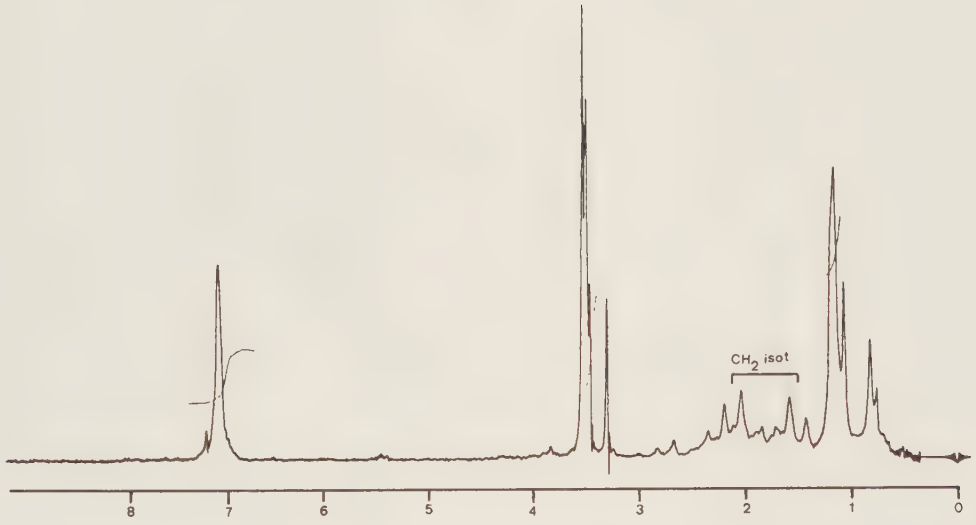


Abbildung 37: ^{1}H-NMR-Spektrum oligomerer Methylmethacrylate P_n = 5-8 (90 MHz, $CDCl_3$)

Trimere Methylester aus Reaktionsmischungen TK 27 und TK 37 zeigten einen Hauptpeak mit 90%iger Reinheit neben zwei weiteren Peaks mit Intensitäten von je 5%. Dabei ist nicht geklärt, ob es sich um Diastereomere oder anderweitige Nebenprodukte handelt.

Die tetrameren Methylester, welche aus den Reaktionsmischungen TK 24, TK 32 und TK 28 stammten, wurden bei der Chromatographie in je zwei Diastereomere mit etwa gleichen Anteilen (48:52, 43:57, 53:47) aufgetrennt.

Die aus NMR-Untersuchungen erhaltenen Diastereomeren-Verhältnisse stimmen gut mit den Ergebnissen der chromatographischen Untersuchungen überein. Die Abb. 38 gibt einen zusammenfassenden Überblick über das Ergebnis der Strukturuntersuchungen.

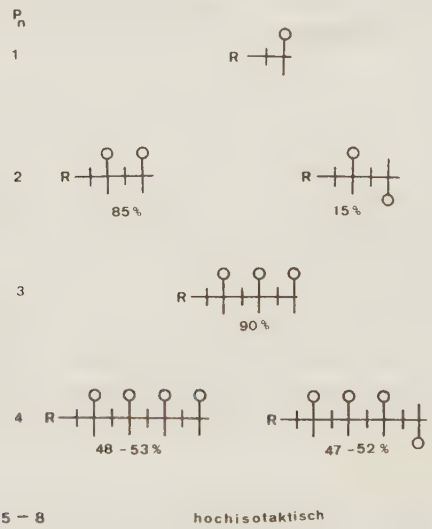
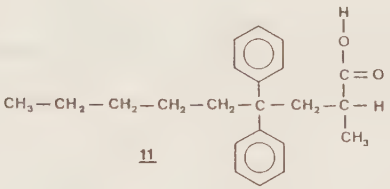


Abbildung 38: Strukturen der isolierten Oligomeren

Bestimmung der optischen Reinheit bei Oligomeren mit $P_n = 1$

Eine häufig angewandte Methode zur Racemattrennung ist die Umsetzung des Enantiomerengemisches mit einem enantiomerenreinen chiralen Hilfsreagenz. Dabei entstehen zwei Diastereomere, die aufgrund ihrer unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften nach gängigen Methoden getrennt werden können.

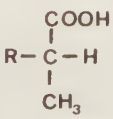
Durch schonende Hydrolyse des monomeren Tritylesters 10 konnte die optisch aktive Carbonsäure 11 gewonnen werden. Sie zeigte eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +8°$.



11

Mit 11 stand eine geeignete Ausgangsverbindung zur Verfügung, die durch Umsetzung an der Carbonylgruppe in diastereomere Derivate überführt werden konnte.

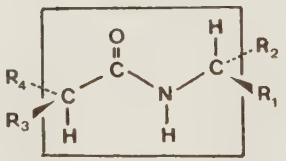
Umfangreiche Untersuchungen zur Bestimmung der optischen Reinheit von Carbonsäuren des Typs 12 wurden von G. Helmchen und Mitarb. durchgeführt[38-40].



12

Die Carbonsäuren wurden zunächst in die Säurechloride überführt und anschließend mit chiralen Aminen in diastereomere Amide überführt. Anhand zahlreicher Umsetzungen mit enantiomerenreinen Ausgangsprodukten konnten Helmchen und Mitarb. nachweisen, daß diese Umsetzungen quantitativ und racemisierungsfrei verlaufen. Die diastereomeren Amide ließen sich durch Hochdruckflüssigchromatographie an Kieselgel trennen. Aus den Integrationsverhältnissen der Diastereomeren konnte die enantiomere Reinheit der eingesetzten Carbonsäure berechnet werden. Darüber hinaus wurden von Helmchen und Mitarb. Regeln aufgestellt, nach denen aus der Reihenfolge der Elution Rückschlüsse auf die Absolutkonfigurationen der Amide möglich sind:

1. Die Konformation der Amide im gelösten und adsorbierten Zustand ist gleich. Sie ist durch das planare Strukturelement 13 gekennzeichnet.

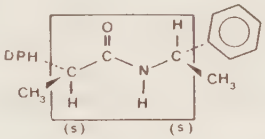


13

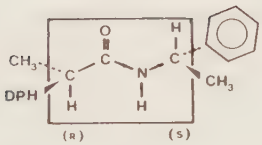
2. Die Wechselwirkung mit dem Kieselgel erfolgt dergestalt, daß die in 13 eingezeichnete Ebene parallel zur Oberfläche des Kieselgels liegt. Dabei werden sowohl von der C=O- als auch von der N-H-Gruppe Wasserstoffbrücken zur Kieselgeloberfläche gebildet.
3. Die Substituenten 1 und 2 sowie 3 und 4 üben infolge ihres Raumbedarfs eine unterschiedliche Störwirkung bei der Adsorption aus. Helmchens Regel besagt nun, daß dasjenige Diastereomere zuerst eluiert wird, bei dem die sterisch

anspruchsvolleren Substituenten auf entgegengesetzten Seiten der Ebene in 13 liegen und vice versa.

Nach der von Helmchen beschriebenen Methode wurde das Enantiomerengemisch der Carbonsäuren 11 durch Umsetzung mit Oxalylchlorid in die Säurechloride überführt. Diese wurden mit (-)-S- -Methylbenzylamin in die diastereomeren Säureamide 14 und 15 überführt.



14



15

DPH: 1,1-Diphenylhexyl

Die Trennung der Reaktionsmischung mit Hilfe der Hochdruckflüssigchromatographie lieferte zwei Peaks mit einem Intensitätsverhältnis von 45.8 zu 54.2%.
Die Derivatisierung wurde dreimal wiederholt und lieferte identische Werte.
Der Enantiomerenüberschuß der (+)-Carbonsäure betrug somit 8.4%.

Nach der Regel von Helmchen hat die Carbonsäure des zuletzt eluierten Amids S-Konfiguration.

Aufgrund der obigen Werte lassen sich die spezifischen Drehungen der enantiomerenreinen Carbonsäuren 11 berechnen.

(+)-S-2-Methyl-3,3-diphenyloktancarbonsäure $[\alpha]_D^{20} = +95.2°$

(-)-R-2-Methyl-3,3-diphenyloktancarbonsäure $[\alpha]_D^{20} = -95.2°$

Die Struktur der Amide 14 und 15 wurde durch Massenspektrometrie, ^{13}C-NMR- und ^{1}H-NMR-Spektroskopie belegt.

Anionische Oligomerisierung von Methylmethacrylat

Um den Einfluß des sterisch anspruchsvollen Tritylrestes auf die Enantioselektivität der ersten Wachstumsschritte bei p-TrMA nachzuweisen, wurde für Vergleichszwecke Methylmethacrylat mit dem gleichen chiralen Initiatorkomplex DPHLi/Spartein mit einem Monomer/Initiator-Verhältnis von 2:1 oligomerisiert.
Abb. 39 zeigt das Gelchromatogramm der erhaltenen Reaktionsmischung.

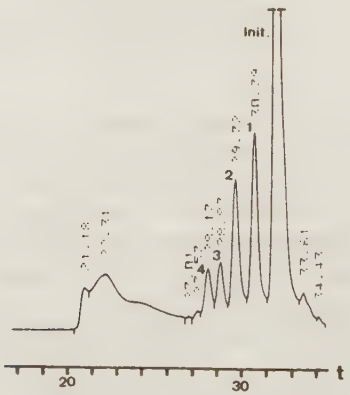


Abbildung 39: Gelchromatogramm vom MMA-Oligomeren (Mon./Init. 2:1)

Durch präparative Gelpermeationschromatographie wurden die Oligomeren $P_n = 1$ und $P_n = 2$ isoliert.
Das MMA-Oligomer $P_n = 1$ zeigte eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -6.3°$, das Oligomer $P_n = 2$ von $[\alpha]_D^{20} = +3.3°$.
Die ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren der beiden Oligomeren belegten die Identität der Strukturen mit den aus TrMA-Oligomeren derivatisierten Methylmethacrylaten. Aus den Peakintensitäten des ^{13}C-NMR-Spektrums ergab sich für das MMA-Dimere ein Diastereomerenverhältnis von 55% (isotaktisch) zu 45% (syndiotaktisch).

5. Diskussion der Ergebnisse und Entwicklung einer mechanistischen Modellvorstellung

Die Untersuchung der Molekulargewichtsverteilung oligomerer Tritylmethacrylate ergab, daß Oligomere mit Polymerisationsgraden P_n = 2-8 mit negativen spezifischen Drehungen während der Polymerisation zurückbleiben. Nur ca. 50-60% der aktiven Zentren führen zur Ausbildung hochpolymerer Tritylmethacrylate mit einheitlicher Helicität. Die Strukturuntersuchungen der Oligomeren P_n = 2-8 ergaben, daß bei Einsatz des Initiators 1,1-Diphenylhexyllithium/(-)-Spartein nicht etwa Nebenreaktionen zu einer Desaktivierung im Oligomerstadium führen, sondern daß die Oligomeren bis zum Abbruch mit Methanol ein Lithium-organisches Zentrum besitzen.

Zur Sicherstellung, daß die Lithium-organischen Enden tatsächlich erst bei der Zugabe des Abbruchreagenzes desaktiviert werden und nicht etwa durch protische Verunreinigungen während der Reaktion, wurde ein Polymerisationsversuch mit Tritiumacetat abgebrochen (siehe Teil B). Durch Messungen der Radioaktivität der chromatographisch gereinigten Oligomeren wurde nachgewiesen, daß die Oligomeren eine äquimolare Menge Tritium enthielten. Damit war der "lebende" Charakter des Oligomeranteils experimentell abgesichert.

Aufgrund dieser Ergebnisse war die stark reduzierte Wachstumstendenz eines Teils der Oligomeren in stereochemischen Ursachen zu suchen.

Dabei wäre einerseits die Ausbildung bestimmter konfigurativer Sequenzen denkbar, die eine Addition von weiteren Monomeren stark behindern, andererseits bestand die Möglichkeit, daß Enantiomere mit R- und S-Konfigurationen an den wachsenden Kettenenden durch die Komplexierung mit (-)-Spartein erhebliche Reaktivitätsunterschiede aufweisen.

Die Strukturuntersuchungen zeigten, daß schon im Oligomerstadium überwiegend isotaktische Verknüpfungen vorliegen. Abweichungen fanden sich bei P_n = 2 (15% syndiotaktisch) und

P_n = 4 (50% syndiotaktische Verknüpfung der beiden letzten Monomereinheiten). Sollten sich syndiotaktische Verknüpfungen hemmend auf das weitere Kettenwachstum auswirken, dann müßten Oligomere, die aus Reaktionsmischungen mit höheren Umsätzen stammen, deutliche Anreicherungen von syndiotaktischen Produkten aufweisen. Dies ist aber nicht der Fall.
Abweichungen von der Isotaktizität traten in beiden Fällen am Kettenende der Oligomeren auf. Da die Konfigurationen der endständigen C-Atome und damit die Taktizität der letzten Diaden erst bei der Abbruchsreaktion endgültig geprägt werden, sind die beobachteten Unregelmäßigkeiten eher auf unterschiedliche Spezifitäten bei dieser Abbruchsreaktion zurückzuführen.

Aufgrund neuerer Erkenntnisse über die Strukturen lithiierter Carbonsäureester[41] ist bei den aktiven Zentren von einer in Abb. 40 dargestellten Enolatstruktur auszugehen.

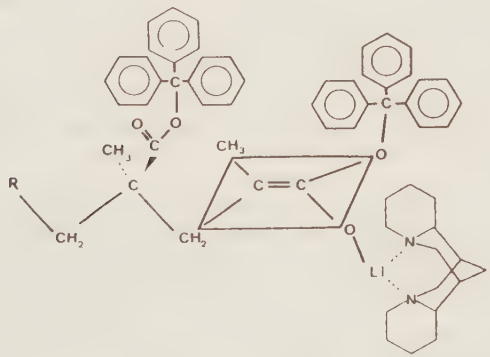


Abbildung 40: Modell des aktiven Zentrums

Beim Kettenwachstumsschritt greift das Monomere am prochiralen C-Atom 2 an.
Entscheidend für die Konfiguration des dabei entstehenden Asymmetriezentrums ist, ob der Angriff bezogen auf die Ebene der C-C-Doppelbindung von oben oder von unten erfolgt. Durch die Komplexierung des Lithiums mit der chiralen Base (-)-Spartein sowie durch das β-ständige Asymmetriezentrum am C-4 ist die Ebene diastereotop. Der Angriff wird von der sterisch weniger abgeschirmten Seite erfolgen.
Eine Aussage dazu, welche der beiden Seiten nun sterisch stärker abgeschirmt ist, läßt sich allein aufgrund von Betrachtungen an Molekülmodellen nicht machen, da hierzu genaue Kenntnisse der Kettenkonformation, der Enolatgeometrie sowie der Geometrie des Lithium/(-)-Spartein-Komplexes notwendig wären..
Die überwiegend isotaktischen Strukturen der untersuchten Oligomeren belegen, daß der Additionsschritt hoch diastereoselektiv verläuft.
In dem Beispiel der Abb. 40 müßte der Angriff des Monomeren folglich von unten erfolgen , um zu gewährleisten, daß ein Asymmetriezentrum mit der gleichen Konfiguration wie in der vorhergehenden Monomereinheit entsteht. Das aber bedeutet, daß der Angriff von oben aus sterischen Gründen behindert wird.

Ein vollkommen anderer Mechanismus ist bei der Kettenabbruchsreaktion durch Protonierung zu erwarten. Das Proton wird zunächst am Sauerstoff als dem Zentrum der größten Basizität angreifen und dabei unter Substitution des Lithiums ein Enol bilden. Anschließend wird sich das Enol unter Protonenwanderung in den Ester umlagern.
Diese Umlagerung mag zwar durch die chirale Umgebung, welche einerseits durch das β-ständige Asymmetriezentrum und andererseits durch das eventuell noch in der Nähe befindliche (-)-Spartein gegeben ist, ebenfalls mit einer gewissen Enantioselektivität verlaufen; jedoch ist die zu erwartende Selektivität aufgrund des im Vergleich zum Monomeren verschwindend geringen sterischen Anspruchs eines Protons nicht sehr hoch.

Diese mechanistischen Vorstellungen stehen im Einklang mit dem relativ geringen Enantiomerenüberschuß von 8.5%, der für das Oligomere P_n = 1 gefunden wurde. Auch die teilweise syndiotaktischen Verknüpfungen am Kettenende von P_n = 2 und 4 werden damit verständlich.

Quantitative Angaben über die Enantioselektivität der ersten Additionsschritte können aufgrund des bisher vorliegenden experimentellen Materials nicht gemacht werden. Auch der experimentell ermittelte Enantiomerenüberschuß bei P_n = 1 gibt keine Information über die Selektivität des ersten Kettenwachstumsschritts sondern lediglich über die Spezifität der Protonierungsreaktion. Das erste Asymmetriezentrum einer Kette entsteht bei der Addition von Tritylmethacrylat an das Oligomere P_n = 1. Da die nachfolgenden Wachstumsschritte hoch diastereoselektiv sind, ist dieser Additionsschritt für das weitere Kettenwachstum von entscheidender Bedeutung.

Ausgehend von der Hypothese, daß die (+)-Zentren zu hochpolymeren Ketten heranwachsen während die (-)-Zentren nach wenigen Additionsschritten ihr Wachstum einstellen, ließe sich aus dem Molverhältnis von Polymeren zu "zurückbleibenden" Oligomeren bei hohen Umsätzen eine Abschätzung vornehmen. Damit ergäbe sich ein Wert von 55 zu 45%. Daraus folgt, daß einheitlich konfigurierte Zentren erst unter dem Einfluß einer einheitlich helicalen Überstruktur entstehen.

Die Molekulargewichtsverteilung der Oligomeren zeigt in allen Fällen ein Maximum bei P_n = 3. Dies deutet darauf hin, daß an diesem Punkt eine Hemmschwelle für das Weiterwachstum der Oligomeren liegt.
Die spezifischen Drehungen von TrMA- und entsprechenden MMA-Oligomeren zeigen für P_n = 1 und P_n = 2 nahezu identische Werte. Ab P_n = 3 treten erhebliche Abweichungen auf (Abb. 41). Diese Befunde lassen sich als Indizien dafür werten, daß p-TrMA eine 3_1-Helix ausbildet.
Die Abweichungen der spezifischen Drehungen ab P_n = 3 lassen sich durch zusätzliche helicale Inkremente der optischen Aktivität bei den TrMA-Oligomeren deuten.

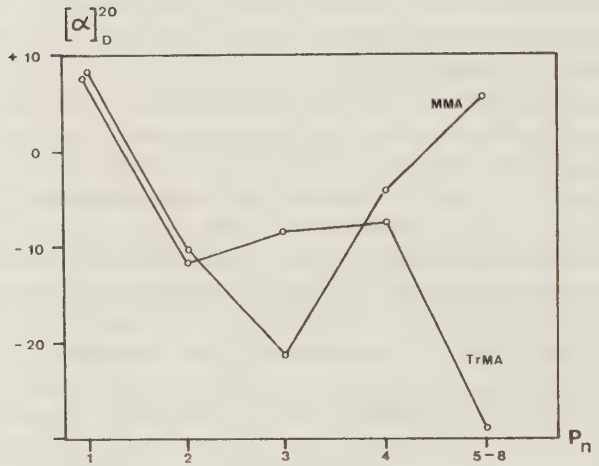


Abbildung 41: Spezifische Drehung von TrMA- und entsprechenden MMA-Oligomeren

Die Hemmung des Kettenwachstums bei P_n = 3 läßt sich auf einen Entropieeffekt zurückführen, da mit der Ausbildung einer Helix ein höherer Ordnungsgrad in der Kette erreicht wird. Infolge der Ausbildung einer helicalen Überstruktur wird die Kette ab P_n = 3 zunehmend rigide. Dabei macht sich in verstärktem Maße der Einfluß der chiralen Base (-)-Spartein am Kettenende bemerkbar.
Es ist anzunehmen, daß Oligomere mit (+)- und (-)-Zentren Helices mit entgegengesetzter Schraubenrichtung ausbilden. In Helices mit (-)-Zentren werden die Lithium-organischen Zentren durch die Komplexierung mit (-)-Spartein so stark abgeschirmt, daß die Addition weiterer Monomere zunehmend behindert wird und schließlich bei P_n = 8 das Wachstum aufhört.

Helices mit (+)-Zentren hingegen zeigen eine andere Komplexierungsgeometrie am Kettenende. Die Lithium-organischen Zentren bleiben weiterhin für das Monomere zugänglich und wachsen recht schnell zu hochpolymeren Produkten heran.
Eine wesentliche Stütze für die Modellvorstellung bietet der in Abb. 21 aufgezeigte Zusammenhang:

Die "zurückbleibenden" Oligomeren zeigen mit fortschreitendem Polymerisationsumsatz zunehmend negative spezifische Drehungen, woraus zu folgern ist, daß positiv drehende Oligomere schneller weiterwachsen.
Ausgehend von der Tatsache, daß die hochpolymeren Tritylmethacrylate Helices mit stark positiven spezifischen Drehungen ausbilden, wird hiermit gleichzeitig ein Zusammenhang zwischen Helixdrehrichtung und Konfiguration der Asymmetriezentren nachgewiesen.

III. Asymmetrische Polymersynthesen mit Tritylmethacrylat

Bei der Polymerisation von TrMA in Gegenwart von (-)-Spartein wird eine helicale Überstruktur mit einer einheitlichen Schraubenrichtung aufgebaut. Die helicale Anordnung der Kettenbausteine während des Kettenwachstums ist auf den großen Raumbedarf der Tritylgruppen zurückzuführen. Durch die Komplexierung der aktiven Zentren während des Kettenwachstums durch die optisch aktive Base (-)-Spartein wird erreicht, daß nur solche Helices, die eine positive spezifische Drehung zeigen, zu hochpolymeren Ketten heranwachsen. Helices mit negativen spezifischen Drehungen stellen im Oligomerstadium ihr Wachstum ein.
Die helicale Überstruktur bei Polytritylmethacrylaten bleibt in Lösung stabil, da die Rotation um C-C-Einfachbindungen in der Polymerkette durch die sterisch anspruchsvollen Tritylgruppen behindert wird und somit ein "Aufdrehen" der Helix nicht möglich ist.

Helicale Überstrukturen sollten auch bei Polymeren mit sterisch weniger anspruchsvollen Seitenketten in Lösung möglich sein.
Untersuchungen an isotaktischen Polymeren im kristallinen Zustand zeigen, daß eine helicale Konformation einem Zustand minimaler potentieller Energie entspricht. In Lösungen von isotaktischen Polymeren wird dieser Zustand minimaler potentieller Energie mit einem Zustand maximaler Entropie konkurrieren, welche durch die statistische Knäuel-Konformation repräsentiert wird. Somit könnten in Lösungen isotaktischer Polymere Gleichgewichte zwischen Helix und statistischer Knäuel-Konformation erwartet werden.

Ein interessanter Zusammenhang besteht zwischen der Konfiguration von Asymmetriezentren in der Kette und der Helixdrehrichtung.
Polymere aus einem einzigen Typ von chiralen Grundbausteinen können im Prinzip links- und rechtsgängige Helices bilden.

Die beiden Helixtypen sind jedoch diastereomer zueinander, d.h. sie sind energetisch ungleich.
Aus diesem Grund wird bei derartigen Polymeren immer eine bestimmte Gängigkeit bevorzugt. Polymere aus chiralen (S)-α-Olefinen und die meisten Poly-(D)-saccharide bilden z.B. ausschließlich linksgängige Helices. Desoxyribonucleinsäuren und fast alle poly-(L)- -Aminosäuren liegen dagegen in rechtsgängigen Helices vor[49]. Die Polymere aus den entsprechenden monomeren Antipoden bilden Helices mit der entgegengesetzten Gängigkeit.

Asymmetrische C-Atome finden sich auch in der Hauptkette von isotaktischen Polymeren mit prochiralen Grundbausteinen (z.B. Polymethylmethacrylat). In einer ideal isotaktischen Kette findet sich eine Symmetrieebene in der Kettenmitte (siehe Abb. 5).
Die asymmetrischen C-Atome an den beiden Kettenenden weisen entgegengesetzte Konfigurationen auf.
Bei der Ausbildung helicaler Strukturen in Lösung wäre somit zu erwarten, daß je nachdem von welchem Kettenende die Helixbildung ausgeht, gleichermaßen links- und rechtshelicale Strukturen entstehen.

In der von Wulff und Mitarb. vorgeschlagenen "invers-biblock-isotaktischen" Struktur sind zwei isotaktische Ketten dergestalt miteinander verknüpft, daß die Substituenten in der Kettenmitte, bezogen auf die Fischer-Projektion, auf die andere Seite wechseln (Abb. 42)[17].

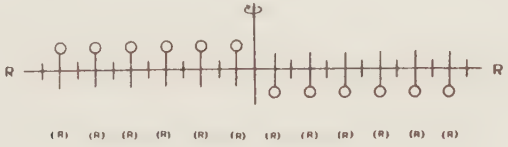


Abbildung 42: invers-biblock-isotaktische Struktur

Damit wird die Spiegelsymmetrie isotaktischer Ketten aufgehoben. In der Kettenmitte befindet sich nunmehr eine zweizählige Drehachse. Alle Asymmetriezentren in einer invers-biblock-isotaktischen Struktur zeigen die gleiche Absolutkonfiguration. In einer solchen Struktur wäre einerseits aus konfigurativen Gründen optische Aktivität zu erwarten. Signifikante Beiträge zur optischen Aktivität sollten jedoch nur von den Asymmetriezentren in der Nähe der Kettenenden geleistet werden.
Andererseits wäre bei der Ausbildung helicaler Strukturen in invers-biblock-isotaktischen Polymeren zu erwarten, daß ausgehend von den gleichartig konfigurierten Kettenenden durchgehend helicale Strukturen mit gleichsinniger Schraubenrichtung ausgebildet würden.
Somit könnten bei invers-biblock-isotaktischen Polymeren erstmalig Helix-Knäuel-Gleichgewichte anhand der bei gleichsinnigen Helices zu erwartenden optischen Aktivität untersucht werden.

Der folgende Teil der vorliegenden Arbeit wird sich mit Synthesen von invers-biblock-isotaktischen Polymeren und verwandten Polymerstrukturen beschäftigen.

Eine invers-biblock-isotaktische Struktur könnte durch die Verknüpfung zweier hochisotaktischer Teilketten in einer geeigneten Kopplungsreaktion hergestellt werden. Die zu verknüpfenden Teilketten müßten einheitliche Konfigurationen an den reaktiven Kettenenden aufweisen.

Beide Anforderungen - hohe Isotaktizität und einheitlich konfigurierte Zentren an den reaktiven Kettenenden - werden bei der asymmetrischen Polymersynthese von Tritylmethacrylat in Gegenwart von (-)-Spartein erfüllt.

Eine Verknüpfung zweier p-TrMA-Ketten wäre prinzipiell durch Reaktion von lebenden TrMA-Polymeren mit dem bifunktionellen Elektrophil p-Xylilendibromid möglich (Abb. 43).
Eine Kopplungsreaktion von lebendem p-MMA mit p-Xylilendibromid wurde von Andrews und Mitarb.[49] mit einer anderen Problemstellung bereits beschrieben.

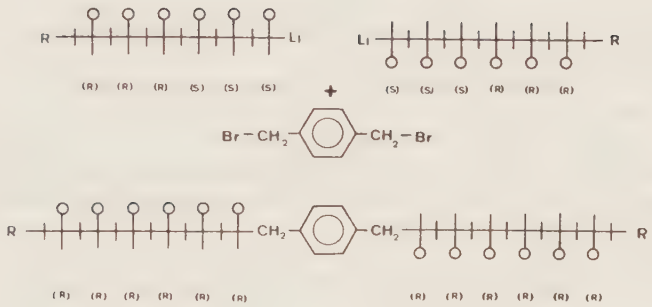


Abbildung 43: Kopplungsreaktion zweier lebender Polymerketten zu invers-biblock-isotaktischen Polymeren

Ein invers-biblock-isotaktisches Polytritylmethacrylat hätte neben den gewünschten Struktureigenschaften zusätzlich eine stabile Helixstruktur, die auf die Anwesenheit der sterisch anspruchsvollen Tritylgruppen zurückzuführen ist. Daher wäre ein solches Polymer zur Untersuchung von Helix-Knäuel-Gleichgewichten wenig geeignet. p-TrMA läßt sich durch Umesterung leicht in p-MMA überführen in dem die sterisch bedingte Stabilisierung einer Helix nicht mehr gegeben ist.

Grundvoraussetzung für eine Kopplungsreaktion mit lebendem Polytritylmethacrylat war eine genaue Kenntnis des Polymerisationsverhaltens. Daher wurden zunächst Untersuchungen zur Molekulargewichtsverteilung, zur optischen Aktivität und zur

Reaktivität der aktiven Zentren bei der Polymerisation von TrMA mit dem neuen chiralen Initiator 1,1-Diphenylhexyllithium/(-)-Spartein durchgeführt.

1) Polymerisation von Tritylmethacrylat mit 1,1-Diphenylhexyllithium/(-)-Spartein

Die Polymerisation von Tritylmethacrylat wurde bei -80°C in Toluol durchgeführt. Das Mon./Init.-Verhältnis wurde zwischen 7:1 und 12:1 variiert. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die Reaktionsbedingungen und die Molekulargewichtsverteilung der Polymerisate.

Nr.	Pol.	Mon./Init.	P_2 $\overline{M}$	%	P_1 $\overline{M}$	%	Ol. %
1	TK 15	7 : 1	26000	21	9500	33	45
2	K 4	8 : 1	30000	11	8500	31	57
3	K 7	10 : 1	33000	42	10000	26	29
4	TK 41	10 : 1	35000	22	9200	35	43
5	pTr 2	10 : 1	36000	20	10500	25	54
6	TK 16	10 : 1	30000	28	8500	32	40
7	K 6	12 : 1	40000	40	10400	28	32

Tabelle 5

Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte durch Gelpermeationschromatographie. Die Eichung erfolgte durch p-TrMA-Standards, welche durch Polymerisation von TrMA in THF hergestellt wurden. In THF entstehen TrMA-Polymere mit engen monomodalen Molekulargewichtsverteilungen. Die Molekulargewichte können aus dem Mon./Init.-Verhältnis berechnet werden (Eichkurve: Trennbedingungen C).
Die in Tabelle 5 angegebenen Prozentwerte wurden durch Integration der Peaks in den Gelchromatogrammen ermittelt und stellen näherungsweise Massenprozente dar.

Die Abbildungen 44 und 45 zeigen typische Gelchromatogramme.

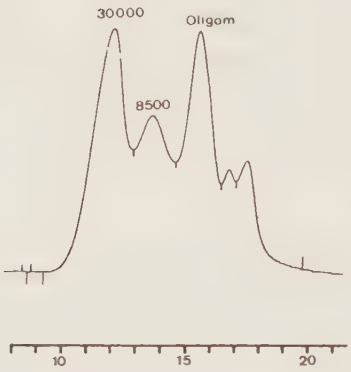


Abbildung 44: Gelchromatogramm der Reaktionsmischung K 6
Mon./Init. 10:1; Trennbedingungen F

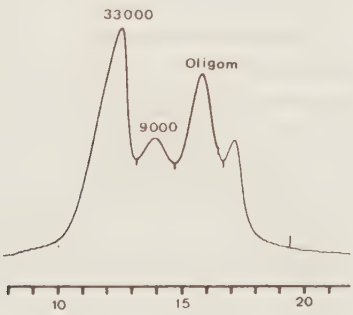


Abbildung 45: Gelchromatogramm der Reaktionsmischung K 7
Mon./Init. 12:1; Trennbedingungen F

Die Ergebnisse in Tabelle 5 sowie die Gelchromatogramme in Abb. 44 und 45 lassen erkennen, daß TrMA mit dem Initiator 1,1-Diphenylhexyllithium/(-)-Spartein ein für lebende Polymere höchst anormales Polymerisationsverhalten zeigt.
Schon bei der anionischen Oligomerisierung von TrMA war aufgefallen, daß ein großer Anteil der Ketten im Oligomerstadium das Wachstum einstellt. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß unter dem Einfluß der optisch aktiven Base (-)-Spartein nur solche Oligomerketten zu hochpolymeren Produkten weiterwachsen, die eine (+)-Helix ausbilden.
Durch das Entstehen eines großen Oligomeranteils steht für die Bildung hochpolymerer Produkte nur ein Bruchteil der ursprünglich eingesetzten Initiatormenge zur Verfügung. Dies erklärt, daß trotz relativ kleiner Monomer/Initiator-Verhältnisse (zwischen 7:1 und 12:1) vergleichweise hochmolekulare Ketten mit Polymerisationsgraden zwischen P_n = 30 und P_n = 120 entstehen.
Die Molekulargewichtsverteilung in Bezug auf die Polymeranteile ist bimodal.
Es fällt auf, daß bei allen Polymerisationsversuchen ein Maximum der Molekulargewichtsverteilung nahe bei $\overline{M}$ = 10000 (P_n = 30) auftritt, während ein zweites Maximum je nach Mon./Init.-Verhältnis zwischen $\overline{M}$ = 26000 und 40000 (entsprechend P_n = 80-100) gefunden wird.
Eine mögliche Erklärung für das Auftreten einer bimodalen Molekulargewichtsverteilung wäre mit der Annahme zweier Typen von reaktiven Zentren mit unterschiedlichen Reaktivitäten gegeben. Dies sollte allerdings auch zu auffälligen Strukturunterschieden in den Ketten führen.
Daher wurden zwei Polymerisationsmischungen durch präparative Gelpermeationschromatographie in Anteile mit unterschiedlichen Molekulargewichten fraktioniert und die spezifische Drehung dieser Fraktionen bestimmt:

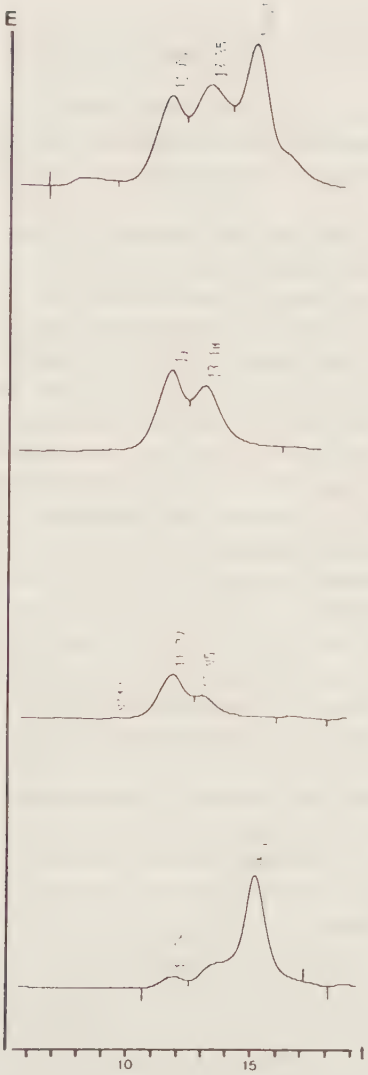
Pol. 1	P_1	$\bar{M}$ 8500	$[\alpha]_D^{20}$ = +277°
	P_2	$\bar{M}$ 30000	$[\alpha]_D^{20}$ = +319°
Pol. 2	P_1	$\bar{M}$ 8500	$[\alpha]_D^{20}$ = +256°
	P_2	$\bar{M}$ 30000	$_D^{20}$ = +296°

Die Fraktionen P_2 und P_1 zeigen zwar deutliche Unterschiede in der spezifischen Drehung. Die Unterschiede lassen sich jedoch auf einen kontinuierlichen Anstieg der spezifischen Drehung mit steigendem Molekulargewicht zurückführen und deuten nicht unbedingt auf Strukturunterschiede in den Ketten hin.

Die spezifischen Drehungen der mit 1,1-Diphenylhexyllithium/(-)-Spartein hergestellten Polytritylmethacrylate liegen in der gleichen Größenordnung wie die von Yuki und Okamoto mit Butyllithium/(-)-Spartein erhaltenen Produkte.
Daher ist auch hier von der Ausbildung hochisotaktischer Ketten mit einheitlicher Helixgängigkeit auszugehen.
Eine plausible Erklärung für das Auftreten der bimodalen Molekulargewichtsverteilung kann aufgrund der bisher vorliegenden Ergebnisse nicht gegeben werden.

Im Hinblick auf die beabsichtigte Kopplungsreaktion mit lebenden p-TrMA-Ketten waren grundlegende Kenntnisse über die nach Beendigung der Polymerisationsreaktion noch vorhandenen Lithium-organischen Zentren an den Kettenenden von Oligomeren und Polymeren in den Reaktionsmischungen notwendig. Daher wurde ein Polymerisationsversuch durch Zugabe von Tritiumacetat abgebrochen.
Aus der an den Kettenenden eingebauten Menge Tritiums sollten Rückschlüsse auf die Anzahl der Lithium-organischen Zentren gezogen werden.
Der Polymerisationsversuch Nr. 5 wurde durch Zugabe von Tritiumacetat abgebrochen.

Durch präparative Gelpermeationschromatographie wurden stark angereicherte Fraktionen des Oligomeranteils sowie der Polymeranteile erhalten. Die Radioaktivität der Proben wurde mit einem Szintillationszähler gemessen. Mit Hilfe einer Eichung konnte die molare Menge des eingebauten Tritiums für jede Fraktion bestimmt werden.
Aus den Gelchromatogrammen wurde die Molzahl pro mg Probe näherungsweise berechnet und mit der Molzahl des eingebauten Tritiums verglichen (Abb. 46).
Die Werte stimmen recht gut überein. Damit war nachgewiesen, daß sowohl polymere als auch oligomere Tritylmethacrylate in den Reaktionsgemischen Lithium-organische Zentren besitzen.



Probe 1
umgefälltes Polymer
Molzahl pro mg Probe
$2.07\ 10^{-4}$ mmol
Einbau Tritium
$2.07\ 10^{-4}$ mmol

Probe 2
Polymeranteile
Molzahl pro mg Probe
$6.1\ 10^{-5}$ mmol
Einbau Tritium
$4.7\ 10^{-5}$ mmol

Probe 3
Polymeranteile
Molzahl pro mg Probe
$5.3\ 10^{-5}$ mmol
Einbau Tritium
$3.1\ 10^{-5}$ mmol

Probe 4
Oligomeranteile
Molzahl pro mg Probe
$3.4\ 10^{-4}$ mmol
Einbau Tritium
$2.76\ 10^{-4}$ mmol

Abbildung 46: Ergebnisse der Szintillationsmessungen

2) Kopplungsversuche mit lebenden Polytritylmethacrylaten

Angesichts der komplizierten polymodalen Molekulargewichtsverteilung und eines großen Anteils an lebenden Oligomeren erschien eine Kopplungsreaktion der Polymerketten von vornherein sehr problematisch.
Ausgehend von der Überlegung, daß die Oligomeren aus sterischen Gründen ihr Wachstum eingestellt hatten und aus den gleichen Gründen eventuell bei einer Kopplungsreaktion eine geringere Reaktivität zeigen würden, wurden dennoch Kopplungsversuche unternommen. Eine Serie von Polymerisationsversuchen wurde nach Ablauf der Polymerisationsreaktion bei -80°C mit p-Xylilendibromid versetzt. Das stöchiometrische Verhältnis von Kopplungsreagenz zum Anteil der aktiven Zentren (= Anteil des Initiators) wurde von 1:1 bis 10:1 variiert. Bei einigen Kopplungsversuchen wurde nach Zugaben des Kopplungsreagenzes zusätzlich THF in die Reaktionsmischung einkondensiert. Die Temperatur wurde nach der Zugabe langsam im Laufe einiger Stunden auf Raumtemperatur erhöht.
Die Kopplungsversuche wurden mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie verfolgt. Es wurden jeweils vor und nach dem Kopplungsversuch Proben entnommen. In keinem Fall wurde eine signifikante Änderung der Molekulargewichtsverteilung im Polymerbereich beobachtet. In einigen Fällen war nach der Kopplung eine merkliche Veränderung der Molekulargewichtsverteilung im Oligomerbereich zu verzeichnen. Die nicht eingetretene Kopplung von Polymerketten läßt sich somit auf die bevorzugte Kopplung der zahlenmäßig in großem Überschuß vorhandenen Oligomeren zurückführen.

Es wurde nunmehr nach einer Möglichkeit gesucht, durch Variation der Reaktionsbedingungen die Bildung der Oligomeren zu verhindern oder weitgehend zurückzudrängen. Wie schon erwähnt, werden bei der Polymerisation in THF monomodale Molekulargewichtsverteilungen ohne Oligomeranteile erhalten. Allerdings sind diese Polymere auch nicht optisch aktiv. In einer neuen Variante wurden zunächst oligomere Tritylmethacrylate mit

1,1-Diphenylhexyllithium/(-)-Spartein in Toluol hergestellt. Diese lebenden Oligomeren wurden anschließend zur Initiierung der Polymerisation von TrMA in THF eingesetzt.
In der Tat wurden bei diesen Versuchen Polymerisate mit weitaus geringeren Oligomeranteilen erhalten. Die Polymeren zeigten aber nunmehr spezifische Drehungen von $[\alpha]_D^{20}$ = - 40° bis -80°. Offensichtlich entstehen bei dieser Reaktionsführung nebeneinander (+)- und (-)-drehende Helices, wobei die (-)-Helices überwiegen. Wenngleich diese in THF hergestellten Polymeren wegen ihrer "gemischten" Helicität zur Darstellung invers-biblock-isotaktischer Polymere vollkommen unbrauchbar sind, so geben diese Ergebnisse doch wertvolle Zusatzinformationen zur Mechanistik der Stereoregulation im Oligomerstadium. Sie zeigen, daß bei Polymerisationsgraden von 2-4 (im Oligomeren mit Mon./Init. 3:1) sowohl (-)- als auch (+)-Oligomere nebeneinander vorliegen. In Toluol als Lösungsmittel werden die Oligomeren mit (-)-Zentren durch die Komplexierung mit (-)-Spartein selektiv am Weiterwachstum gehindert. In THF als Lösungsmittel tritt das Lösungsmittel bei der Komplexierung der aktiven Zentren mit dem (-)-Spartein in Konkurrenz. Folglich wachsen sowohl (+)- als auch (-)-Oligomere zu hochmolekularen Ketten heran.
Es wäre also möglich, daß Oligomere mit (-)-Zentren in Toluol zunächst bevorzugt gebildet werden und im fortgeschrittenen Oligomerstadium durch die Komplexierung mit (-)-Spartein ihr Wachstum wiedereinstellen.
Die oben beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, daß die Synthese von invers-biblock-isotaktischen Polymeren durch Kopplung von lebenden Polytritylmethacrylaten nicht möglich ist, da in den Reaktionsmischungen große Anteile von reaktiven Oligomeren enthalten sind.
Reaktionsbedingungen, die die Bildung des Oligomeranteils unterdrücken, bewirken gleichzeitig, daß nebeneinander Ketten mit (+)- und (-)-Helicität entstehen, die für die Synthese von invers-biblock-isotaktischen Strukturen nicht geeignet sind.

Auf der Suche nach einer alternativen Polymerstruktur wurde ein Styrol-Methylmethacrylat-Biblockcopolymer formuliert, welches mit einer invers-biblock-isotaktischen Struktur eng verwandt ist (Abb. 47).

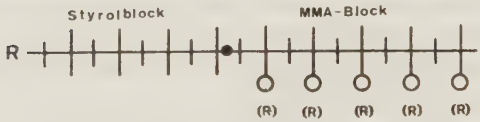


Abbildung 47: Styrol-MMA-Biblockcopolymer

Die Struktur setzt sich aus einem stereochemisch indifferenten p-Styrolblock und einem hochisotaktischen p-MMA-Block mit einheitlich konfigurierten Asymmetriezentren zusammen. Auch anhand dieser Struktur ließe sich überprüfen, ob sich ausgehend von den einheitlich konfigurierten Zentren am Kettenende des p-MMA-Blocks helicale Überstrukturen mit bevorzugter Gängigkeit ausbilden.

Die Synthese einer solchen Struktur könnte durch Initiierung der Polymerisation von Tritylmethacrylat mit einem Polystyrol-Anion in Gegenwart von (-)-Sparteın erfolgen.
Analog zur Polymerisation von TrMA mit 1,1-Diphenylhexyllithium/(-)-Sparteın sollten auch hier durch Ausbildung einer einheitlich helicalen Überstruktur des p-TrMA-Blocks einheitlich konfigurierte Zentren entstehen. Durch Umesterung könnte der p-TrMA-Block anschließend in einen p-MMA-Block überführt werden.

3) Polymerisation von Styrol mit Butyllithium/(-)-Spartein in Toluol

Als Vorversuch für die beabsichtigte Darstellung von Styrol-TrMA-Biblockcopolymeren wurde zunächst das Polymerisationsverhalten von Styrol in Toluol mit dem Initiator Butyllithium/(-)-Spartein untersucht. Dabei konnte gleichzeitig überprüft werden, ob bei einem sterisch weniger anspruchsvollen Monomeren eine asymmetrische Induktion während des Kettenwachstums möglich ist.

Die Initiierung erfolgte durch Zugabe der berechneten Menge Styrols zu einer Lösung von Butyllithium und Spartein in Toluol bei -80°C.
Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden lang polymerisiert. Die Reaktionsverfolgung mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie hatte ergeben, daß die bemerkenswert langen Reaktionszeiten für eine quantitative Umsetzung der Monomere tatsächlich erforderlich war.
Nach der Umsetzung wurde die Hälfte der Reaktionsmischung durch Zugabe von Methanol desaktiviert. Die andere Hälfte der Reaktionsmischung wurde tropfenweise mit einer Lösung von p-Xylilendibromid bis zur Entfärbung titriert.
Die gelchromatographische Untersuchung ergab, daß die lebenden Polymeren quantitativ unter exakter Verdopplung des Molekulargewichtes gekoppelt hatten. Dadurch war nachgewiesen, daß alle Ketten nach der Polymerisationsreaktion noch Lithiumorganische Zentren besaßen.
Die Polymerisationsgrade der ungekoppelten Produkte stimmten weitgehend mit dem aus dem Mon./Init.-Verhältnis berechneten Wert überein.
Die Untersuchung der spezifischen Drehungen ergab sowohl für die ungekoppelten als auch für die gekoppelten Produkte keine optische Aktivität.

Pol.	Mon./Init.	$\bar{M}$	Kopplungsprodukt $\bar{M}$
9	5 : 1	500	1300
10	10 : 1	950	2100
4	10 : 1	1100	2000
2	16 : 1	2900	5800
1	24 : 1	2800	5600
3	30 : 1	2400	5200
7	50 : 1	4000	7000
8	100 : 1	6200	12000

Tabelle 6: Kopplungsreaktionen von lebenden Polystyrolen

Abb. 48 zeigt ein typisches Gelchromatogramm eines Polymeren vor und nach der Kopplung.

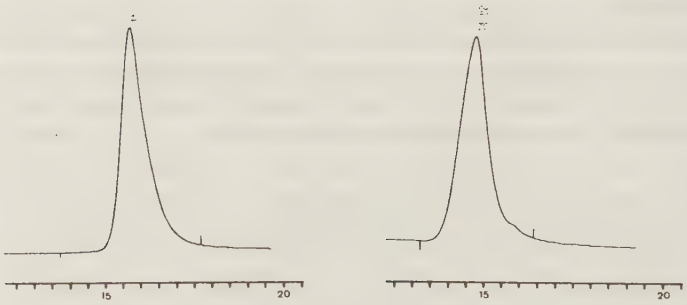


Abbildung 48: Styrol 9 a. vor, b. nach der Kopplung; Trennbedingungen F

Die Taktizität der Polystyrole wurde durch ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmt.
Eine empfindliche Sonde für die Hexadenumgebung in Polystyrolen ist die Resonanzfrequenz des Methylenkohlenstoffs. Hochisotaktisches Polystyrol zeigt eine einzige Linie bei 43.9 ppm für die mmmmm-Hexade. Ataktisches Polystyrol zeigt eine Vielzahl von Linien im Bereich von 43-47 ppm, die einer entsprechend großen Anzahl von möglichen Hexaden entsprechen. Die untersuchte Probe zeigte zahlreiche Linien im Bereich von 43-47 ppm mit einer ähnlichen Intensitätsverteilung wie bei einem Spektrum eines radikalisch hergestellten Polystyrols[48], und war daher als ataktisch einzustufen.

4) Synthese von Styrol-Tritylmethacrylat-Biblockcopolymeren

Aus Styrol und Butyllithium/(-)-Spartein wurde mit einem Mon./Init.-Verhältnis von 46:1 in Toluol ein lebendes Polystyrol hergestellt. Nach dem vollständigen Umsatz des Monomeren wurde bei -80°C eine Lösung von Tritylmethacrylat in Toluol dazugegeben. Dabei wurde ein Mon./Init.-Verhältnis von 10:1 vorgegeben. Abb. 49 zeigt die Gelchromatogramme des Polystyrols und des daraus hergestellten Styrol-TrMA-Copolymeren.

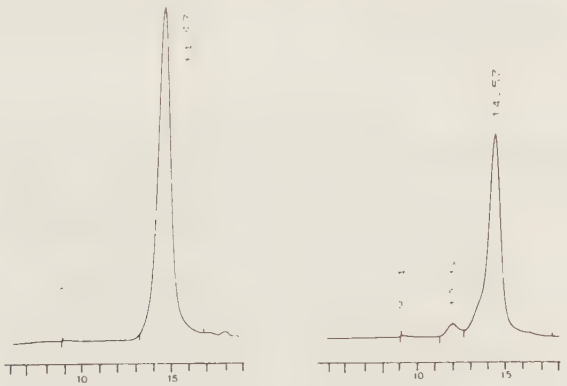


Abbildung 49: Gelchromatogramme von p-Styrol und daraus erhaltenem Styrol-TrMA-biblock Copolymer (SBI)

Tritylmethacrylat zeigt mit dem polymeren Initiator p-Styrol-Li/(-)-Spartein ein ähnliches Polymerisationsverhalten wie mit 1,1-Diphenylhexyllithium/(-)-Spartein. In beiden Fällen stellt ein Teil der Ketten nach Addition einiger Monomereinheiten das Wachstum ein, während der Rest zu hochpolymeren Produkten weiterwächst.
In einem weiteren Polymerisationsversuch wurde TrMA mit lebendem Polystyrol in einem Mon./Init.-Verhältnis von 15:1 umgesetzt. Abb. 50 zeigt die Gelchromatogramme des reinen Styrols und des Copolymeren.

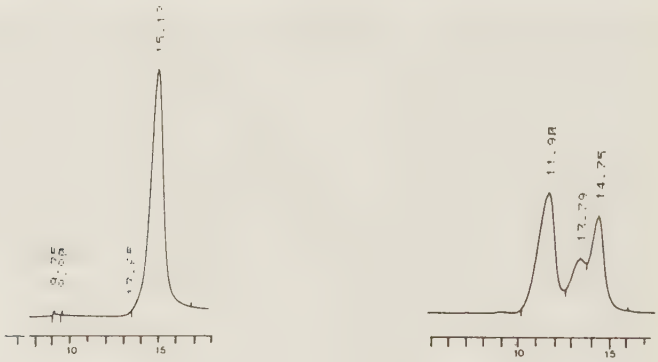


Abbildung 50: Gelchromatogramme von p-Styrol und daraus hergestelltem Styrol-TrMA-biblock Copolymer (SBII)
p-Styrol $\overline{P}_n = 37$; Styrol-TrMA-biblock Copolymer
11.9 $\overline{P}_n = 37 + 6$
13.8 $\overline{P}_n = 37 + 30$
14.75 $\overline{P}_n = 37 + 100$

Die hochpolymeren Copolymeranteile wurden durch präparative Gelpermeationschromatographie abgetrennt. Abb. 51 zeigt das Gelchromatogramm der isolierten Fraktion.

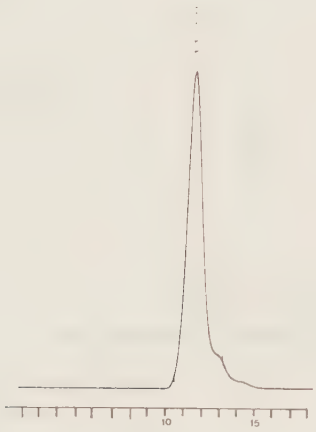


Abbildung 51: abgetrenntes Styrol-TrMA-biblock Copolymer
P_n = (37 + 100)

Sie zeigte eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{20}$ = +293°.
Diesem Blockcopolymeren kann eine in Abb. 52 gezeigte Struktur zugeschrieben werden.

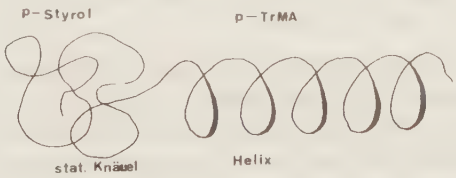


Abbildung 52: Struktur des Copolymeren

Durch Umesterung wurde der p-TrMA-Block in einen p-MMA-Block überführt. Die Abb. 53 zeigt das Gelchromatogramm des entstandenen Styrol-MMA-biblock Copolymeren.

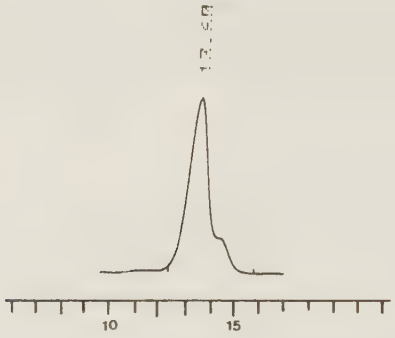


Abbildung 53: Styrol-MMA-biblock Copolymer P_n = 37 + 100

Das isolierte Copolymer besteht aus einem Styrolblock mit einem Polymerisationsgrad von 46 und einem p-MMA-Block mit einem Polymerisationsgrad von ca. 100.
Damit konnte eine in Abb. 47 beschriebene Polymerstruktur realisiert werden. Die Untersuchung der optischen Aktivität in Toluol und in THF ergab keine meßbare spezifische Drehung. Somit konnte gezeigt werden, daß eine konfigurativ bedingte optische Aktivität trotz einheitlicher Asymmetriezentren in dem p-MMA-Block nicht auftritt.

Die Ausbildung einer helicalen Überstruktur sollte stark abhängig vom eingesetzten Lösungsmittel sein. Da eine Vorhersage einer heliogenen Lösungsmittelpolarität nicht möglich war, wurde die optische Drehung des Biblockcopolymeren in einer Reihe von Lösungsmittelgemischen aus THF-Methanol und Toluol-Hexan unter kontinuierlicher Variation der Polarität vermessen.

In keinem Fall wurde eine meßbare optische Aktivität gefunden.

Der Aufbau einer helicalen Überstruktur in einem Biblockcopolymeren mit einheitlich konfigurierten Asymmetriezentren in einer isotaktischen Teilkette wurde bisher nicht erreicht. Allerdings wird durch die vorliegenden Ergebnisse die Möglichkeit der Ausbildung von Überstrukturen in isotaktischen Ketten in Lösung auch nicht widerlegt.

In der vorliegenden Arbeit konnte diese komplexe Thematik unmöglich erschöpfend behandelt werden. Daher soll abschließend ein Ausblick auf weitere Untersuchungsmöglichkeiten gegeben werden.

Eine Ausbildung helicaler Überstrukturen wird immer an den Kettenenden einsetzen. Daher könnte dieser Vorgang durch Einführung sterisch anspruchsvoller chiraler Endgruppen unterstützt werden. Auch durch Austausch der Methylgruppe durch sterisch anspruchsvollere oder stärker polare Estergruppen könnte die Wechselwirkung der Substituenten untereinander erhöht und somit die Ausbildung helicaler Strukturen begünstigt werden.

IV. Zusammenfassung

Bei der Polymerisation von Tritylmethacrylat in Toluol mit Initiatorkomplexen aus Lithiumorganylen und (-)-Spartein entstehen optisch aktive Polymere.
Die optische Aktivität ist auf die Ausbildung einer helicalen Überstruktur mit einer einheitlichen Schraubenrichtung zurückzuführen[19]. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden die Stereoregulationsprozesse im Oligomerstadium untersucht, die zur Ausbildung von Helices mit einheitlicher Gängigkeit führen.
Zur Oligomerisierung von Tritylmethacrylat wurde der neue chirale Initiator 1,1-Diphenylhexyllithium/(-)-Spartein eingesetzt. Mit diesem hochselektiven Initiator wurden unerwünschte Nebenreaktionen beim Kettenstart (Angriff an die Carbonylgruppe des Monomeren) vermieden.
Die Untersuchung der Molekulargewichtsverteilung zeigte, daß ein Teil der Oligomerketten bei Polymerisationsgraden zwischen 2 und 8 das Kettenwachstum einstellt. Die zurückbleibenden Oligomeren zeigen negative spezifische Drehungen, während die Polymeren stark positive Drehungen aufweisen.
Durch Umesterung der TrMA-Oligomeren wurden erstmals optisch aktive Methylmethacrylat-Oligomere erhalten. Mit Hilfe einer selbst entwickelten gelchromatographischen Trennsäule konnten TrMA-Oligomere mit Polymerisationsgraden P_n = 1 und 2 sowie die durch Derivatisierung erhaltenen MMA-Oligomere mit P_n = 1-4 isoliert werden.
Die Strukturaufklärung der Oligomeren mit spektroskopischen Methoden ergab, daß bereits im Oligomerstadium hochisotaktische Produkte entstehen. Abweichungen von der reinen Isotaktizität traten nur an den Kettenenden der Oligomeren auf. Da das letzte Asymmetriezentrum einer Kette erst bei der Abbruchsreaktion (mit H^+) durch Protonierung des Lithium-organischen Zentrums entsteht, waren die teilweise syndiotaktischen Verknüpfungen auf die geringe Spezifität der Protonierungsreaktion zurückzuführen. Die Untersuchung der spezifischen Drehung einzelner Oligomere aus Reaktionsmischungen mit unterschiedlichen Umsätzen ergab, daß die spezifischen Drehungen der zurückbleibenden Oligomeren bei steigendem Umsatz zusehends negativer werden.

Aus diesen Beobachtungen wurde eine Modellvorstellung für die Stereoregulation im Oligomerstadium abgeleitet. Demnach entstehen zu Beginn des Kettenwachstums Oligomere mit (+)- und (-)-Zentren. Beim Durchlaufen des Oligomerstadiums mit P_n = 4-8 werden, bedingt durch den sterischen Anspruch der Tritylgruppen, helicale Überstrukturen ausgebildet. Dabei ergeben Ketten mit (+)- und (-)-Konfigurationen an den wachsenden Enden Helices mit entgegengesetzter Gängigkeit.

Durch die Komplexierung der Lithium-organischen Kettenenden mit der optisch aktiven Base (-)-Spartein werden Oligomere mit (-)-Zentren selektiv am Weiterwachstum gehindert, während Oligomere mit (+)-Zentren zu hochpolymeren Ketten mit einheitlicher Helixdrehrichtung weiterwachsen.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuartiger chiraler Polymerstrukturen.

Das Polymerisationsverhalten von TrMA mit dem chiralen Initiator 1,1-Diphenylhexyllithium/(-)-Spartein wurde untersucht. Es wurden bimodale Molekulargewichtverteilungen mit großen Oligomeranteilen erhalten. Die Polymeren zeigten spezifische Drehungen um $[\alpha]_D^{20}$ = +300°.

Durch Abbruch einer Polymerisation mit Tritiumacetat und Messung der Radioaktivität chromatographisch abgetrennter Oligomer- und Polymeranteile konnte nachgewiesen werden, daß sowohl Oligomere als auch Polymere nach dem vollständigen Umsatz des Monomeren noch Lithium-organische Zentren besitzen.

Die Synthese einer "invers-bibloch-isotaktischen" Polymerstruktur (Abb. 6A) durch Dimerisierung lebender p-TrMA-Ketten mit einem bifunktionellen Kopplungsreagenz konnte nicht erreicht werden, da in den Polymerisaten ein großer Anteil reaktiver Oligomerer vorlag.

Durch Initiierung der Polymerisation von TrMA mit Polystyrol-Anionen in Gegenwart von (-)-Spartein wurden optisch aktive Styrol-TrMA-Biblockcopolymere erhalten. Diese wurden durch Umesterung in Styrol-MMA-Biblockcopolymere überführt. Das Styrol-MMA-Biblockcopolymer zeigte trotz einheitlich konfigurierter Asymmetriezentren in der Hauptkette des p-MMA-Blocks keine optische Aktivität.

V. Experimenteller Teil

1.) Apparatives

Schmelzpunktbestimmung	: Schmelzpunktapparatur 510 Büchi
NMR-Spektroskopie	
90 MHz ^{1}H-NMR	: EM 390 Varian
100 MHz ^{13}C-NMR	: XL 100 Varian
200 MHz-Spektren	: Institut für Anorganische und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf, BRUKER AM200
300 und 500 MHz-Spektren	: BRUKER AM300 und AM500
UV-Spektroskopie	: Typ 554 Perkin Elmer
Optische Drehung	: Polarimeter Typ 241 Perkin Elmer
Gaschromatographie	: Typ 5840 Hewlett Packard
Rektifikation	: Fischer Spaltrohrsystem
Szintillationsmessungen	: Institut für Mikrobiologie der Universität Düsseldorf
Elementaranalysen	: Pharmazeutisches Institut der Universität Düsseldorf
Hochdruckflüssigchromatographie	: analytisch: Typ 1084 B Hewlett Packard präparativ: Typ 8800 Dupont

Gelpermeationschromatographie

Zur analytischen Trennung von Methylmethacrylat- und Tritylmethacrylat-Oligomeren wurden folgende Säulenkombinationen eingesetzt:

Trennbedingungen A

Säulen: 1 x PL-Gel 50 Å Länge 60 cm, Innendurchmesser 7 mm
1 x PL-Gel 100 Å Länge 60 cm, Innendurchmesser 7 mm
Fluß : 0.8 ml/Min.; UV-Detektor (251 nm); Laufmittel: THF
Pumpe : Hewlett Packard 1084 B

Trennbedingungen B

Säulen: 2 x PL-Gel 50 Å Länge 30 cm, Innendurchmesser 7 mm
1 x PL-Gel 100 Å Länge 60 cm, Innendurchmesser 7 mm
Fluß : 0.9 ml/Min.; UV,Detektor (251 nm); Laufmittel: THF
Pumpe : Hewlett Packard 1084 B

Trennbedingungen C

Säulen: 3 x PL-Gel 50 Å Länge 30 cm, Innendurchmesser 7 mm
1 x PL-Gel 100 Å Länge 60 cm, Innendurchmesser 7 mm
Fluß : 0.9 ml/Min.; 2 Detektoren in Tandemschaltung;
RI-Detektor (Waters); Polarimeter (10 cm Durchfluß-
küvette) Perkin Elmer; Laufmittel: THF
Pumpe : Hewlett Packard 1084 B

Präparative Trennungen der Oligomeren:

Trennbedingungen D

Säulen: PM 1* Länge: 25 cm, Innendurchmesser: 2.1 cm
Fluß : 2 ml/Min.; RI-Detektor (Waters); Laufmittel: THF
Pumpe : Dupont 8800
*Die Säule wurde selbst hergestellt. Das Füllmaterial
wurde von Herrn Dr. Minarik zur Verfügung gestellt.

Analytische Trennungen der Polymeren:

Trennbedingungen E

Säulen: 1 x PL-Gel 10^3 Å Länge 60 cm, Innendurchmesser 7 mm
1 x PL-Gel 10^5 Å Länge 60 cm, Innendurchmesser 7 mm
Fluß : 1 ml/Min.; UV-Detektor (251 nm) Altex; Laufmittel: THF
Pumpe : Waters Typ 6000 A

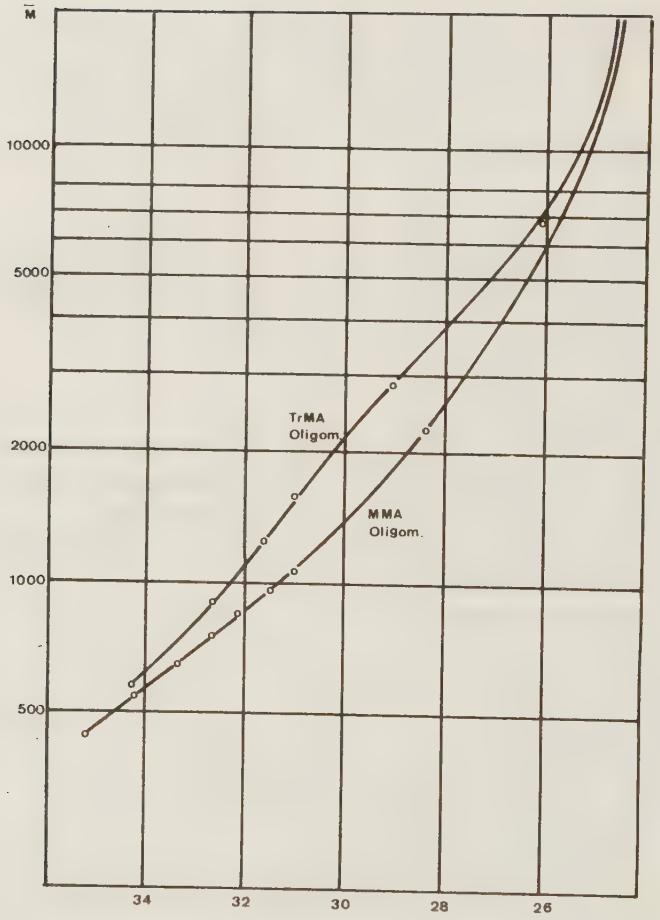


Abbildung 54: Eichkurve zur Gelchromatographie
Trennbedingungen A: PL-Gel 1 x 50Å (60 cm)
1 x 100Å (60 cm)
Ausschlußgrenze: 24.4 Min

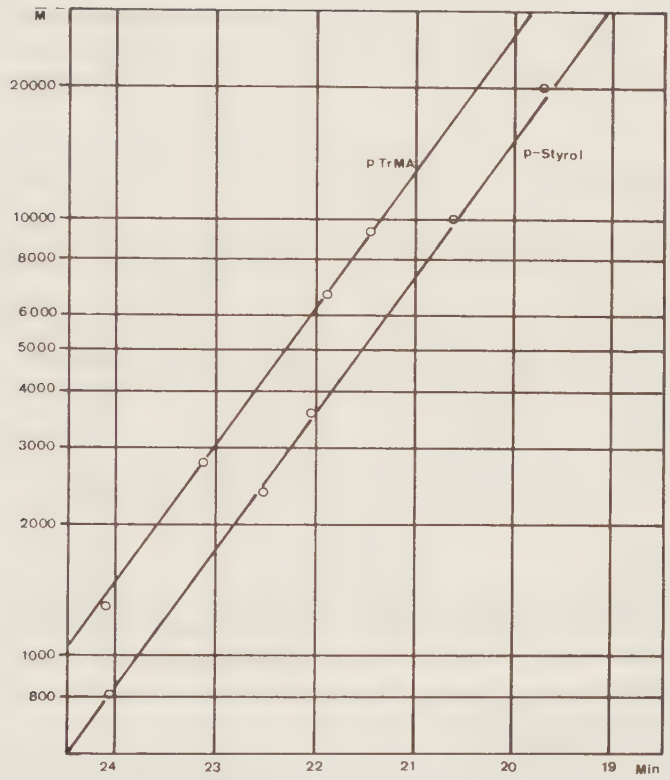


Abbildung 55: Eichkurve zur Gelchromatographie
Trennbedingungen E

Trennbedingungen F

Säulen: 1 x Dupont Zorbax PSM 50 Länge 25 cm; Innendurchm. 7 mm
1 x Waters Styrogel 10^4 Å Länge 25 cm; Innendurchm. 7 mm
Fluß : 1 ml/Min.; UV-Detektor (251 nm) Altex; Laufmittel: THF
Pumpe : Waters Typ 6000 A

3.) Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden durch Destillation vorgereinigt. Die bei der anionischen Polymerisation eingesetzten Lösungsmittel Toluol und THF wurden zunächst über Natrium getrocknet und destilliert. Kurz vor ihrer Verwendung wurden sie auf -80°C gekühlt und im Hochvakuum entgast. Anschließend wurden sie mit 2 Vol-% Butyllithium versetzt und im Hochvakuum umkondensiert (10^{-5} Torr).

4.) Synthese und Charakterisierung der Ausgangssubstanzen

Tritylchlorid

Das von Aldrich bezogene Tritylchlorid wurde bei 157°C/0.1 Torr destilliert und anschließend aus Hexan/Ethanol (6:1) umkristallisiert.
Schmp.: 111°C

Silbersalz der Methacrylsäure

50 g (0.58 mol) Methacrylsäure (Merck) wurden in 100 ml Ethanol gelöst und unter Eiskühlung mit einer wäßrigen Lösung von 23.2 g (0.58 mol) NaOH versetzt.
Unter kräftigem Rühren wurde eine Lösung von 95.65 g (0.58 mol) Silbernitrat in 200 ml Ethanol/Wasser (1:2) zugetropft. Dabei fiel das Silbersalz der Methacrylsäure als voluminöser Niederschlag aus.
Der Niederschlag wurde auf einer Büchner-Nutsche trockengesaugt und sorgfältig mit 3 l Wasser, 1 l Aceton und 1 l Ether gewaschen und anschließend durch Anlegen von Vakuum getrocknet.

Die Darstellung des Silbersalzes erfolgte unter Ausschluß von weißem Licht im Schein einer Rotlichtbirne.
Ausbeute: 73 g (70%)

Tritylmethacrylat[46)]

40.2 g (0.25 mol) Silbersalz der Methacrylsäure wurden in 300 ml wasserfreiem Ether suspendiert.
Dazu wurden 54.4 g (0.19 mol) Tritylchlorid gegeben. Die Mischung wurde im geschlossenen Gefäß 48 Stunden lang gerührt. Unter inerten Bedingungen wurde das ausgefallene Silberchlorid von der Etherlösung des entstandenen Tritylmethacrylats abfiltriert.
Die Etherlösung wurde im Vakuum eingeengt. Der hochviskose Rückstand wurde in heißem Hexan aufgenommen und filtriert. Beim Abkühlen fiel Tritylmethacrylat in weißen Kristallen aus.
Ausbeute: 56.5 g (90.5 %)
Das Produkt wurde zweimal aus Hexan/Ether umkristallisiert.
Schmp.: 103°C (Lit.: 102°C)[46)]

(-)-Spartein

Das von Merck bezogene Sparteinsulfatpentahydrat wurde mit einem Überschuß wäßriger Natronlauge versetzt, wobei sich das Spartein als braunes Öl abschied.
Das Öl wurde abgetrennt, die wäßrige Phase mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Calciumhydrid getrocknet.
Der Ether wurde im Vakuum abdestilliert und das Rohspartein am Fischer Spaltrohrsystem rektifiziert.
Sdp.: 93.9°C/0.2 Torr
Spartein wurde unter Argon im Tiefkühlschrank aufbewahrt. Bei Luftzutritt verfärbte es sich in wenigen Stunden tiefbraun.
Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ = -19.5° (Alkohol)

1,1-Diphenylethylen

Das von Merck bezogene 1,1-Diphenylethylen wurde über Calciumhydrid getrocknet und am Fischer Spaltrohrsystem rektifiziert.
Sdp.: 270°C/760 Torr 91°/0.1 Torr

Butyllithium

Es wurden 1.6 n Lösungen von Butyllithium in n-Hexan von Aldrich bezogen. Der Gehalt wurde durch Gilmansche Doppeltitration bestimmt.

5.) Darstellung des Initiators

1,1-Diphenylhexyllithium-Spartein

Mit Hilfe von gasdichten Spritzen (Hammilton) wurden in einem Vorratsgefäß unter Argonatmosphäre 4.68 ml (20 mmol) Spartein und 3.52 ml Toluol vorgelegt. Dazu wurden 12.5 ml (20 mmol) Butyllithium-Lösung (1.6 n in n-Hexan) gegeben. Dabei erwärmte sich die Lösung auf ca. 50°C und verfärbte sich dunkelrot. Nach 12 stündigem Rühren bei Raumtemperatur haben sich die Reagentien quantitativ umgesetzt. Die Initiatorlösung hatte einen Gehalt von 1mmol/2 ml und zeigte auch nach 10 Tagen noch keine nachweisbaren Zersetzungserscheinungen.
Zur Charakterisierung wurde eine 2 ml Probe der Initiatorlösung mit 5 ml Methanol versetzt.
Im Gaschromatogramm (2m OV 17, 200°C isotherm) fanden sich je ein Peak für Spartein und 1,1-Diphenylhexan. Das 1,1-Diphenylhexan wurde durch GC/MS-Kopplung nachgewiesen. Eine weitere 2 ml Probe des Initiators wurde durch Einblasen von trockener Luft desaktiviert.
Im Gaschromatogramm fand sich nun anstelle des 1,1-Diphenylhexans ein anderer Peak, wobei es sich um 1,1-Diphenylhexanol handeln dürfte.
Allein das Auftreten zweier verschiedener Reaktionsprodukte bei unterschiedlicher Desaktivierung beweist das Vorliegen einer hochreinen lithiumorganischen Verbindung in der Lösung.

6.) Anionische Oligomerisierung von Tritylmethacrylat

Die Abb. 56 zeigt die verwendete Reaktionsapparatur. Das Reaktionsgefäß wurde vor jeder Umsetzung 12 Stunden lang mit einer Hochvakuumpumpe auf 10^{-5} mbar evakuiert und mit einem Heißluftföhn (400°C) ausgeheizt.
Anschließend wurde mit Argon (99.999%) belüftet. Das Einbringen des Lösungsmittels und der Reagentien erfolgte mit gasdichten Spritzen (Hammilton), die mit 30 cm langen Kanülen versehen waren. Bei der Injektion durch das Septum wurde die Apparatur unter leichten Argon-Überdruck (50 mm Quecksilbersäule) gesetzt. Nach der Dosierung wurde der Glashahn H_1 geschlossen, um das Eindringen von Verunreinigungen durch das durchstochene Septum zu vermeiden.

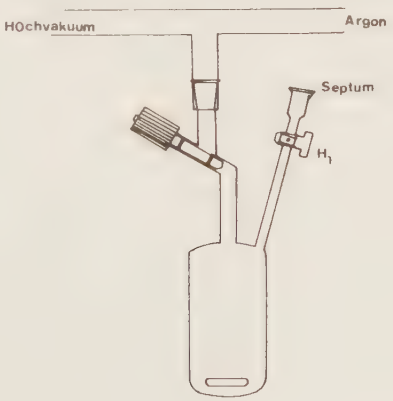


Abbildung 56: Apparatur zur anionischen Oligomerisierung

Zunächst wurde das Lösungsmittel Toluol in das Reaktionsgefäß eingebracht. Dann erfolgte die Zugabe der berechneten Menge Initiatorlösung. Nun wurde das Reaktionsgefäß durch Eintauchen in ein Kühlbad auf -80°C gekühlt. Das Kühlbad wurde mit Kühlflüssigkeit (Methanol) aus einem Ultra-Kryostaten mit einer Duplex-Pumpe gespeist, wobei eine Temperaturkonstanz von $\pm 0.1^{\circ}C$ gewährleistet war.
Die berechnete Menge Tritylmethacrylat wurde aus einem Vorratsgefäß als Toluol-Lösung in das Reaktiongefäß überführt. Die Lösung wurde während der Reaktion mit einem Magnetrührer kräftig bewegt. Die Oligomerisierung wurde durch Zugabe von 2 ml Methanol abgebrochen. Die durch ausgefälltes Li-Methanolat getrübten Lösungen wurden filtriert und anschließend durch Gelpermeationschromatographie charakterisiert.
In Tabelle 7 sind die Reaktionsbedingungen sowie die Molekulargewichtsverteilungen der Oligomermischungen zusammengestellt.

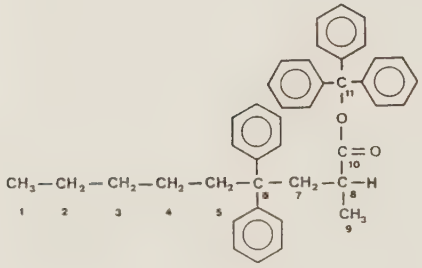
Nr.	Pol.	Zeit	Mon./ Init.	Mon. mmol	Init. mmol	Ausbeute in Massen-% P_1	P_2	P_3	P_4	P_{5-8}	Pol.
1	TK17	18 h	1 :1	20	20	63	11				
2	TK19	5 h	1 :1	6	6	89	10				
3	TK21	5 h	1 :1	6	6	81	8				
4	TK26	2 h	1 :1	7.5	7.5	88	5				
5	TK36	2 h	1 :1	15	15	89	6				
6	TK23	3 h	2 :1	6	3	12	74	9	7		
7	TK28	2 h	2 :1	15	7.5	12	72	10	6		
8	TK38	2 h	2 :1	15	7.5	5	76	10	9		
9	TK34	2 h	2.5:1	12	4.8	2	62	26	10		
10	TK39	2 h	2.5:1	15	6	-	47	32	21		
11	TK24	3 h	3 :1	6	2	1	38	29	24	8	-
12	TK25	3 h	3 :1	6	2	2	34	28	26	10	-
13	TK37	3 h	3 :1	10.5	3.5	1	33	35	20	6	5
14	TK35	3 h	3 :1	12	4	1	34	32	22	5	5
15	TK32	3 h	4 :1	15	3.7	1	18	29	18	18	16
16	TK27	3 h	5 :1	15	3	-	8	19	14	25	34
17	TK40	3 h	5 :1	15	3	-	11	23	12	27	27
18	TK41	3 h	10 :1	15	1.5	-	3	11	10	18	58
19	TK16	3 h	10 :1	10	1	-	-	4	5	18	73
20	TK20	3 h	10 :1	6	0.6	-	-	2	3	12	83

Tabelle 7: Anionische Oligomerisierung von TrMA

7.) TrMA-Oligomer $P_n = 1$

Der monomere Tritylester wurde aus der Reaktionsmischung TK 26 durch präparative Gelpermeationschromatographie isoliert (Trennbedingungen D, t_R: 10 Min.).
Eigenschaften: hochviskoses Öl
spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +10.4°$

$C_{41}H_{42}O_2$ (566.78) Ber.: C 86.88 H 7.46
Gef.: C 86.95 H 7.61



^{1}H-NMR (90 MHz $CDCl_3$)

ppm	7.20	m	25 H	Arom. H	
	2.70	dd	1 H	CH_A-7	^2J = 14.5 Hz
	1.65	dd	1 H	CH_B-7	^2J = 14.5 Hz
	2.26	m	1 H	CH-8	
	1.80	m	2 H	CH_2-5	
	1.03	m	6 H	CH_2-2, CH_2-3, CH_2-4	
	0.80	m	6 H	CH_3-1, CH_3-9	

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$)

ppm	13.9	q	C-1
	22.4	t	C-2
	32.3	t	C-3
	23.6	t	C-4
	38.0	t	C-5
	49.6	s	C-6
	40.3	t	C-7
	36.4	d	C-8
	19.4	q	C-9
	174.0	s	C-10
	89.3	s	C-11
	148.3	s	Arom. C
	147.7	s	
	128.0	d	Diphenyl
	127.7	d	
	127.6	d	
	127.4	d	
	125.5	d	
	143.1	s	Arom. C
	128.3	d	
	126.9	d	Trityl

8.) IrMA-Oligomer $P_n = 2$

Das IrMA-Dimer wurde durch präparative Gelchromatographie aus der Reaktionsmischung TK 23 isoliert.

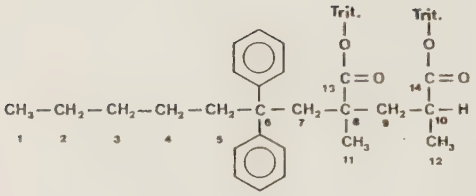
Eigenschaften: hochviskoses Öl

Diastereomerengemisch 85:15

Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -11°$ (THF)

$C_{64}H_{62}O_4$ (895.19) Ber.: C 85.87 H 6.97

Gef.: C 84.78 H 6.96



^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$)

ppm	7.10	m	40 H	Aromaten
	2.90	d	1 H	CH_A-7 ^2J = 13.5 Hz
	1.6-2.5	m	6 H	CH_B-7, CH_2-9, CH-10, CH_2-5
	0.80	m	15 H	CH_3-1, CH_3-2, CH_2-3, CH_2-4, CH_3-11, CH_3-12

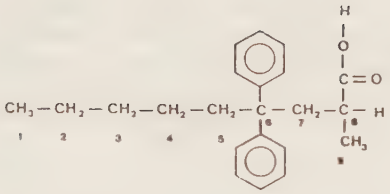
9.) Monomere Carbonsäure

Die Reaktionsmischung TK 36 (oligomere Tritylmethacrylate) wurde in 50 ml Aceton aufgenommen und mit 1 ml HCl (35%) versetzt. Es wurde 4 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die entstandene Carbonsäure P_n = 1 wurde durch präparative Gelpermeationschromatographie (Trennbedingungen D) isoliert.

Eigenschaften: amorpher Feststoff

Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ = +8° (THF)

Schmp.: 129°C



^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$)

ppm	11.00	s	1 H	COOH
	7.20	m	10 H	Aromaten
	2.82	dd	1 H	CH_A-7
	2.00	m	4 H	CH_2-5, CH_B-7, CH-8
	1.00	m	12 H	CH_2-2, CH_2-3, CH_2-4, CH_3-1, CH_3-9

10.) Dimere Carbonsäure

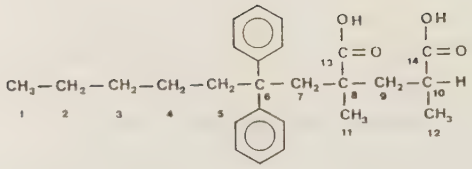
Die Reaktionsmischung TK 38 (oligomere Tritylester) wurde mit 50 ml Aceton aufgenommen, mit 1 ml HCl (35%) versetzt und 4 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die dimere Carbonsäure wurde durch präparative Gelpermeationschromatographie (Trennbedingungen D) isoliert.

Eigenschaften: amorpher Feststoff

Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ = -18° (THF)

Diastereomerengemisch 85:15

$C_{26}H_{34}O_4$ (410.55)



^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$)

ppm	12.26	s	2 H	COOH	
	7.16	m	10 H	Aromaten	
	2.86	d	1 H	CH_A-7	^2J = 14 Hz
	2.0-2.5	m	5 H	CH_2-5, CH_B-7, CH_A-9, CH-10	
	0.7-1.3	m	16 H	CH_3-1, CH_3-11, CH_3-12, CH_2-2, CH_2-3, CH_2-4, CH_B-9	

11.) Diastereomere Amide der monomeren Carbonsäure

Die Umsetzungen erfolgten unter Argonatmosphäre.

200 mg (0.48 mmol) wurden mit 2 ml (16 mmol) Oxalylchlorid versetzt und 45 Min. im Sandbad unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.
Die Hauptmenge des unumgesetzten Oxalylchlorids wurde im Vakuum abdestilliert. Anschließend wurde der Rückstand noch viermal mit jeweils 2 ml Toluol im Ölpumpenvakuum einrotiert. Das Säurechlorid wurde in 2 ml wasserfreiem THF aufgenommen und mit 1 ml (8.2 mmol) (-)-S-α-Methylbenzylamin (Fluka Gold Label) versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach 12 h Stehen bei Raumtemperatur wurde die Lösung mit 5 ml n-Hexan versetzt und von dem ausgefallenen Hydrochlorid des Amins abfiltriert.

Die Diastereomerenverhältnisse der entstandenen Amide wurden durch analytische Hochdruckflüssigchromatographie bestimmt.

Trennbedingungen: 2 Kartuschen Kieselgel 5 µ (Separon Six) Länge 15 cm, Innendurchmesser 4 mm, mobile Phase Hexan/Essigester (85:15), Fluß: 0.8 ml/Min., UV-Detektor (251 nm)

Retentionszeiten: Diastereomer A 6.92 Min.
Diastereomer B 10.26 Min.

Integrationsverhältnis: A 45.8 %
B 54.2 %

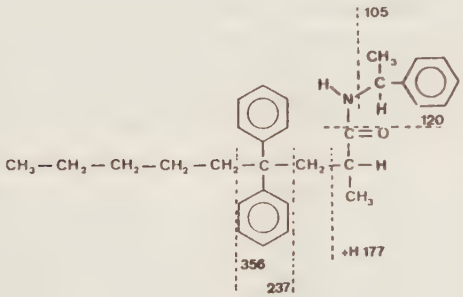
Die diastereomeren Amide wurden durch präparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie isoliert.

Trennbedingungen: Säule Dupont, Kieselgel 10, Länge 25 cm, Innendurchmesser 23 mm, mobile Phase: Hexan/Essigester (85:15), Fluß: 16 ml/Min., UV-Detektor (251 nm)

Diastereomer A V_E 185.6 ml
Diastereomer B V_E 240.0 ml

Massenspektren

Neben dem M^+ m/e = 427 (3%) finden sich charakteristische Fragmente bei m/e = 356 (19%), m/e = 237 (21%), m/e = 177 (100%), m/e = 12o (16%) und m/e = 105 (90%), die mit dem folgenden Fragmentierungsschema übereinstimmen.



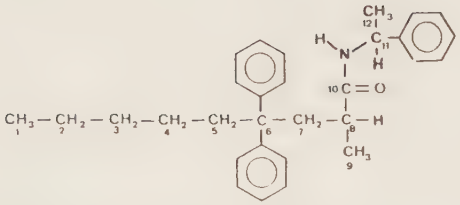
Die Diastereomeren zeigen keine Unterschiede in der Fragmentierung.

^{13}C-NMR (25 MHz, $CDCl_3$)

Amid A ppm	Amid B ppm	M	Zuordnung
14.0	14.0	q	C-1
22.4	22.4	t	C-2
32.3	32.5	t	C-3
23.7	21.8	t	C-4
37.6	37.8	t	C-5
49.8	49.8	s	C-6
41.5	41.6	t	C-7
37.4	37.4	d	C-8
20.5	20.6	q	C-9
175.3	175.0	s	C-10
48.5	48.3	d	C-11
148.5	148.5	s	
148.1	148.1	s	
127.8	128.0	d	
127.8	127.8	d	
127.6	127.0	d	Aromaten C
127.1	126.9	d	
125.5	125.6	d	

^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$)

Amid A (ppm)	Amid B (ppm)	M	n	Zuordnung
7.20	7.0-7.3	m	15 H	Aromaten-H
4.80	4.90	q	1 H	CH-10
2.83	2.73	dd	1 H	CH_A-7
2.06	2.00	dd	1 H	CH_B-7
1.80	1.80	m	1 H	CH-8
2.00	1.80	m	2 H	CH_2-5
1.26	1.33	d	3 H	CH_3-12
1.20	1.20	m	6 H	CH_2-2, -3, -4
1.01	1.06	d	3 H	CH_3-9
0.80	0.80	t	3 H	CH_3-1



12.) Überführung von TrMA-Oligomeren in MMA-Oligomere

Die in Abschnitt 6.) hergestellten TrMA-Oligomermischungen wurden im Vakuum einrotiert und in 50 ml Methanol unter Zusatz von 1 ml HCl (35%) suspendiert. Es wurde 3 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.
Das Methanol wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 200 ml THF aufgenommen. Zu der Reaktionsmischung wurde mit einer Spritze Diazomethanlösung (in Ether, Darstellung[47]) gegeben, bis eine bleibende Gelbfärbung beobachtet wurde.
Zur Isolierung der MMA-Oligomeren wurde eine hochkonzentrierte Lösung in THF hergestellt, welche nach Filtration direkt in das Einlaßsystem der präparativen Gelpermeationschromatographie eingespritzt wurde (Einspritzmenge 0.5 ml, Trennbedingungen D).

13.) MMA-Oligomer $P_n = 1$

Darstellung durch Derivatisierung des TrMA-Oligomers TK 26. Die Isolierung erfolgte durch Gelpermeationschromatographie. (Trennbedingungen D, Retentionszeit: 12 Min.)

Eigenschaften: farbloses Öl

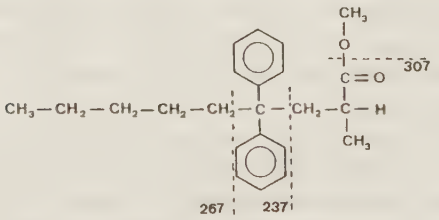
$C_{23}H_{30}O_2$ (338.46)

Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +8.2°$

Massenspektrum

Neben dem M^+ bei m/e 338 (7%) finden sich charakteristische Fragmente bei m/e 307 (7%), m/e 267 (64%), m/e 237 (50%) und m/e 207 (100%).

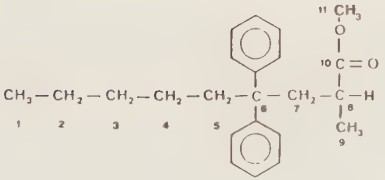
Fragmentierungsschema



m/e 207: m/e 267 - H-COO-CH_3 (m/e 60)

^{13}C-NMR (25 MHz, $CDCl_3$)

(ppm)	M	C-Atome	Zuordnung
14.0	q	1 C	C-1
22.4	t	1 C	C-2
32.4	t	1 C	C-3
23.6	t	1 C	C-4
37.8	t	1 C	C-5
49.2	s	1 C	C-6
148.1	s	1 C	
147.6	s	1 C	
128.0	d	2 C	
127.8	d	2 C	
127.6	d	2 C	Aromaten C
124.4	d	2 C	
125.5	d	2 C	
41.4	t	1 C	C-7 Methylen-C
35.7	d	1 C	C-8 C-End
177.1	s	1 C	C-10 Carbonyl-C
51.3	q	1 C	C-11 Estermethyl-C
20.3	q	1 C	C-9 Methyl-C



^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$)

ppm	M	n	Zuordnung
7.16	m	10 H	Aromaten-H
3.32	s	3 H	OCH_3-11
0.80	t	3 H	CH_3-1
1.18	m	4 H	CH_2-2, CH_2-3
0.85	m	2 H	CH_2-4
2.05	m	2 H	CH_2-5
2.76	dd	1 H	CH_A-7
2.08	dd	1 H	CH_B-7
2.28	m	1 H	CH-8
0.99	d	3 H	CH_3-9

14.) MMA-Oligomer $P_n = 2$

Dimeres Methylmethacrylat wurde durch Derivatisierung der TrMA-Oligomermischungen TK 23, TK 28 und TK 40 gewonnen. Die Isolierung des MMA-Dimeren erfolgte durch präparative Gelpermeationschromatographie (Trennbedingungen D, Retentionszeit: 11 Min.).

Eigenschaften: farbloses viskoses Öl

Spezifische Drehung: TK 23 $[\alpha]_D^{20} = -13.3°$

TK 28 $[\alpha]_D^{20} = -10.3°$

TK 24 $[\alpha]_D^{20} = -16.5°$

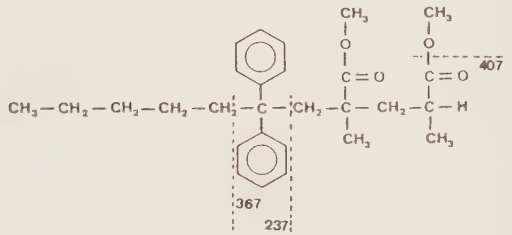
In allen Fällen wurde ein Diastereomerengemisch (85:15) erhalten.

$C_{28}H_{38}O_4$ (438.57)

Massenspektrum

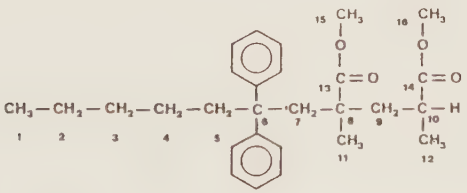
(Ionisierungsenergie 70 eV, Quellentemperatur 200°C)

Neben dem M^+ bei m/e 438 (5%) finden sich charakteristische Fragmente bei m/e 407 (1%), m/e 367 (27%), m/e 335 (17%), m/e 303 (35%), m/e 275 (60%) und m/e 237 (100%).



m/e 335 = m/e 367 - CH_3-OH
m/e 303 = m/e 367 - 2 CH_3-OH
m/e 275 = m/e 367 - CH_3-OH - HCOO-CH_3

^{13}C-NMR (25 MHz, $CDCl_3$)



Zwei Peakserien (Intensitätsverhältnis 85:15)

A (85%) isotakt. ppm	B (15%) syndiotakt. ppm	M	C-Atome	Zuordnung
14.0		q	1 C	C-1 Alkylkette
22.4		t	1 C	C-2 des Initiators
32.4		t	1 C	C-3
24.1		t	1 C	C-4
38.1		t	1 C	C-5
49.3	49.2	s	1 C	C-6
148.9		s	1 C	Phenylreste des
148.0		s	1 C	Initiators
128.3		d	2 C	Aromaten-C
128.2		d	2 C	
127.4		d	2 C	
127.2		d	2 C	
125.4		d	2 C	
176.8	177.0	s	1 C	C-13 Carbonyl
176.2	176.5	s	1 C	C-14 "
54.4	54.6	q	1 C	C-15 Estermethyl
51.2	51.3	q	1 C	C-16 "
45.2	45.6	s	1 C	C-8 quart. C
35.4	36.1	d	1 C	C-10 C-End
20.9	20.6	q	1 C	C-11 Methyl
20.2	19.5	q	1 C	C-12 "
46.9	47.3	t	1 C	C-7 Methylen
46.8	46.3	t	1 C	C-9 "

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$)

Diastereomerengemisch: 85% isotaktisch, 15% syndiotaktisch

isotakt.		syndiotakt.				
ppm	^2J	ppm	^2J	M	n	Zuordnung
7.1-7.2				m	10 H	Aromaten-H
3.60		3.62		s	3 H	OCH_3-15
3.35		3.37		s	3 H	OCH_3-16
0.77				t	3 H	CH_3-1
1.15				m	4 H	CH_2-2, CH_2-3
0.90				m	2 H	CH_2-4
2.21				m	1 H	CH_A-5
1.98				m	1 H	CH_B-5
2.85	14.37	2.80		d	1 H	CH_A-7
2.38	14.37	2.39		d	1 H	CH_B-7
2.28	14.07	1.93	13.98	dd	1 H	CH_A-9
1.30	14.07	1.70	13.98	dd	1 H	CH_B-9
2.45				m	1 H	CH-10
0.85		0.78		s	3 H	CH_3-11
1.08		1.05		d	3 H	CH_3-12

15.) MMA-Oligomer P_n - 3

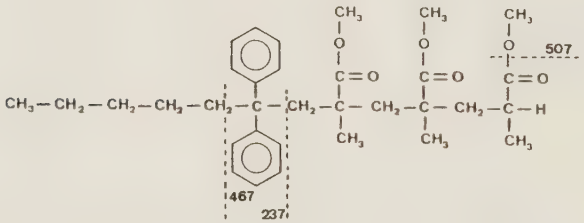
Trimeres Methylmethacrylat wurde durch Derivatisierung der TrMA-Oligomermischungen TK 24, TK 27, TK 28 und TK 37 erhalten. Die Isolierung erfolgte durch präparative Gelpermeationschromatographie (Trennbedingungen D, Retentionszeit: 10.2 Min.).
Eigenschaften: farbloses viskoses Öl
Spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20}$ = -24.9° (TK 24), $[\alpha]_D^{20}$ = -28.5° (TK 2
$[\alpha]_D^{20}$ = -11.3° (TK 28), $[\alpha]_D^{20}$ = -24.6° (TK 3

$C_{33}H_{46}O_6$ (538.68)

Massenspektrum

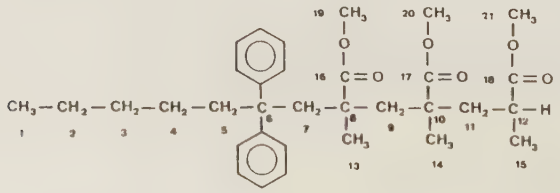
(Ionisierungsenergie 70 eV, Quellentemperatur 250°C)

Neben dem M^+ bei m/e 538 (0.5%) finden sich charakteristische Fragmente bei m/e 507 (1%), m/e 467 (4%), m/e 435 (10%), m/e 403 (14%), m/e 375 (5%), m/e 337 (7%) und m/e 237 (100%).



m/e 435 = m/e 467 - CH_3-OH
m/e 403 = m/e 467 - 2 CH_3-OH
m/e 375 = m/e 467 - CH_3-OH - HCOO-CH_3

^{13}C-NMR (25 MHz, $CDCl_3$)



ppm	M	n	Zuordnung	
14.0	q	1 C	C-1	
22.4	t	1 C	C-2	
32.4	t	1 C	C-3	Alkylkette des
24.1	t	1 C	C-4	Initiators
38.0	t	1 C	C-5	
49.5	s	1 C	C-6	
148.8	s	1 C	Aromaten-C	Phenylgruppe des
148.0	s	1 C		Initiators
128.2	d	2 C		
127.4	d	2 C		
127.2	d	2 C		
125.4	d	2 C		
176.9	s	1 C	C-16	
176.7	s	1 C	C-17	Carbonyl-C
176.6	s	1 C	C-18	
51.4	q	3 C	C-19,C-20,C-21	Estermethyl
45.2	s	1 C	C-8	quartäre C
44.9	s	1 C	C-10	
35.7	d	1 C	C-12	C-End
20.3	q	1 C	C-13	
23.3	q	1 C	C-14	Methyl
20.0	q	1 C	C-15	
49.2	t	1 C	C-7	
52.4	t	1 C	C-9	Methylen
42.0	t	1 C	C-11	

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$)

ppm	M	n	^{2}J	Zuordnung
7.20	m	10 H		Aromaten-H
3.60	s	3 H		$-OCH_3$-19
3.50	s	3 H		$-OCH_3$-20
3.36	s	3 H		$-OCH_3$-21
0.80	t	3 H		CH_3-1
1.15	m	4 H		CH_2-2, CH_2-3
0.85	m	2 H		CH_2-4
1.95	m	1 H		CH_A-5
2.10	m	1 H		CH_B-5
2.83	d	1 H	13.8	CH_A-7
2.35	d	1 H	13.8	CH_B-7
2.20	d	1 H	14.0	CH_A-9
1.78	d	1 H	14.0	CH_B-9
2.23	dd	1 H		CH_A-11
1.20	dd	1 H		CH_B-11
2.40	m	1 H		CH-12
1.10	d	6 H		CH_3-14, CH_3-15
0.82	d	3 H		CH_3-13

16.) MMA-Oligomer $P_n = 4$

Tetrameres Methylmethacrylat wurde durch Derivatisierung der TrMA-Oligomermischungen TK 24, TK 27, TK 32 und TK 37 hergestellt.
Die Isolierung erfolgte durch präparative Gelpermeationschromatographie (Trennbedingungen D, Retentionszeit: 9.5 Min.).
Eigenschaften: farbloses hochviskoses Öl
Spezifische Drehung: TK 24 $[\alpha]_D^{20}$ = + 5.6°; TK 27 $[\alpha]_D^{20}$ = -10.4°
TK 32 $[\alpha]_D^{20}$ = ; TK 37 $[\alpha]_D^{20}$ = + 4.1°

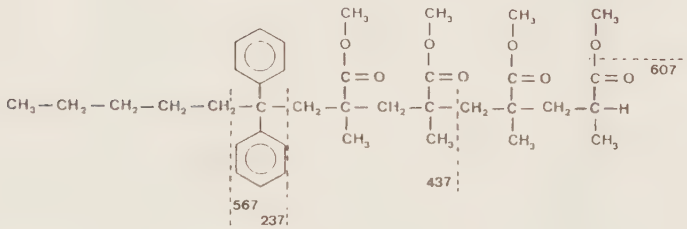
$C_{38}H_{54}O_8$ (638.79)

Massenspektrum

(Ionisierungsenergie 70 eV, Quellentemperatur 250°C)

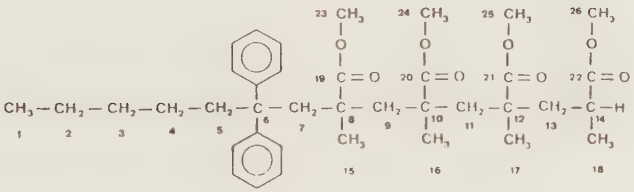
Neben dem M^+ bei m/e 638 (0.3%) finden sich charakteristische Fragmente bei m/e 607 (0.6%), m/e 567 (1%), m/e 535 (3%), m/e 503 (4%), m/e 437 (1%) und m/e 237 (100%).

Fragmentierungsschema



m/e 535 = m/e 567 - CH_3-OH
m/e 503 = m/e 567 - 2 CH_3-OH

^{13}C-NMR (25 MHz, $CDCl_3$)



Diast. A	Diast. B	M	n	Zuordnung	
14.0		q	1 C	C-1	
22.4		t	1 C	C-2	
32.3		t	1 C	C-3	Alkylkette des
24.1		t	1 C	C-4	Initiators
38.1		t	1 C	C-5	
48.5		t	1 C	C-6	
148.7		s	1 C	Aromaten-C	Phenylgruppe
148.0		s	1 C		des Initiators
128.2		d	2 C		
127.4		d	2 C		
127.2		d	2 C		
125.4		d	1 C		
125.3		d	1 C		
177.5	176.9	s			
176.8		s		Carbonyl-C	
176.4		s			
176.4		s			
51.5		q		OCH_3	Estermethyl
51.4		q			
45.6		s	1 C	C-8	Quart. C
45.1		s	1 C	C-10	
45.2	44.9	s	1 C	C-12	
36.4	35.7	d	1 C	C-14	C-End
23.2		q	1 C	C-15	
20.6	20.6	q	1 C	C-16	Methyl
20.2	19.9	q	1 C	C-17	
22.6	21.2	q	1 C	C-18	
49.1		t	1 C	C-7	
54.4	54.3	t	1 C	C-9	Methylen
50.9	49.8	t	1 C	C-11	
41.9	42.2	t	1 C	C-13	

Die Multiplizitäten wurden durch ein DEPT-Experiment mit einem 300 MHz-Gerät bestimmt.
Von Diastereomer B sind nur die separierten Signale wiedergegeben.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$)

Diast. A	Diast. B	M	n	Zuordnung
7.0-7.2		m	10 H	Aromaten-H
3.62		s	3 H	OCH_3-23
3.61		s	3 H	OCH_3-24
3.57		s	3 H	OCH_3-25
3.38		s	3 H	OCH_3-26
0.78		t	3 H	CH_3-1
1.17		m	4 H	CH_2-2, CH_2-3
0.80		m	2 H	CH_2-4
2.13		m	1 H	CH_A-5
1.85		m	1 H	CH_B-5
2.81		d	1 H	CH_A-7
2.33		d	1 H	CH_B-7
2.22		d	1 H	CH_A-9
1.59		d	1 H	CH_B-9
2.12		d	1 H	CH_A-11
1.60		d	1 H	CH_B-11
2.23	1.70	dd	1 H	CH_A-13
1.20	1.55	dd	1 H	CH_B-13
2.45		m	1 H	CH-14
1.10		m	9 H	CH_3-16, -17, -18
1.05		s	3 H	CH_3-15

17.) MMA-Oligomere P_n = 4-8

Durch Derivatisierung der TrMA-Oligomermischungen TK 27 und TK 32 wurden MMA-Oligomergemische vom Polymerisationsgrad 2-8 erhalten. Bei der präparativen Gelpermeationschromatographie (Trennbedingungen D) wurde bei einer Reaktionszeit von 8 Min. eine Fraktion mit den Oligomeren P_n = 5-8 eluiert.
Eigenschaften: hochviskoses Öl
Spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20}$ = +6.60°

^{1}H-NMR

ppm	M	Zuordnung
7.2	m	Aromaten-H
3.4-3.7		O-CH_3
2.86	d	CH_A-7
2.15	dd	CH_2 in isotaktischer
1.55	dd	Triadenumgebung
1.2		CH_3

18.) Chromatographische Trennung von diastereomeren MMA-Oligomeren

Säule : 2 Kartuschen Separon Six (Kieselgel 5)
Gesamtlänge 30 cm
Innendurchmesser 4 mm
Fluß 0.5 ml/Min.

MMA-Oligomer	Laufmittel Hexan/Essigester	t_R (Min)	Diastereomer
$P_n = 1$	20 : 1	6.2	-
$P_n = 2$	20 : 1	11.9	syndiotaktisch
		14.7	isotaktisch
$P_n = 3$	7 : 4	11.7	isotaktisch
		9.0	nicht zuzuordnen
		13.5	nicht zuzuordnen
$P_n = 4$	4 : 1	8.8	heterotaktisch (mmr)
		10.5	isotaktisch (mmm)

19.) Anionische Oligomerisierung von Methylmethacrylat in Toluol

Die Oligomerisierung erfolgte unter gleichen Bedingungen wie die anionische Oligomerisierung von Tritylmethacrylat. 5 mmol Initiatorlösung (1,1-Diphenylhexyllithium/Spartein) wurden in dem Reaktionsgefäß in 50 ml Toluol vorgelegt.
Es wurde auf -80°C abgekühlt. Nun wurden 1 ml (10 mmol) Methylmethacrylat dazu gegeben. Nach 1 Stunde Reaktion unter kräftigem Rühren wurde die Oligomerisierung durch Zugabe von 1 ml Methanol abgebrochen.
Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum einrotiert.

Durch Extraktion mit 100 ml Hexan wurden die Oligomeren vom Polymerisationsgrad 1-5 von den höhermolekularen Produkten abgetrennt. Die Oligomeren vom Polymerisationsgrad 1 und 2 wurden durch präparative Gelchromatographie (Trennbedingungen D, Retentionszeiten: $P_n = 1$ 12 Min.; $P_n = 2$ 11 Min.) isoliert.

Charakterisierung:

Die Identität mit den aus Tritylmethacrylat-Oligomeren derivatisierten Methylmethacrylaten $P_n = 1$ und 2 wurde durch analytische Gelpermeationschromatographie (gleiche Retentionszeiten), ^{1}H-NMR-Spektroskopie und ^{13}C-NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

Das Dimere zeigt ein Diastereomerenverhältnis von 55% isotaktischem zu 45% syndiotaktischem Produkt (aus Intensitätsverhältnissen im ^{13}C-NMR bestimmt).

Spezifische Drehung: MMA $P_n = 1$ $[\alpha]_D^{20} = -6.3°$

MMA $P_n = 2$ $[\alpha]_D^{20} = +3.3°$

20.) Polymerisation von Tritylmethacrylat mit 1,1-Diphenylhexyl-Lithium/(-)-Spartein in Toluol

Es wurde unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie bei der Oligomerisierung von Tritylmethacrylat gearbeitet.

Tritylmethacrylat wurde in 100 ml Toluol in dem Reaktionsgefäß vorgelegt und die gewünschte Initiatormenge mit einer Spritze bei -80°C dazugegeben.

Bei einigen Polymerisationsversuchen wurden während der Polymerisation mit einer Spritze Proben entnommen. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 1 ml Methanol abgebrochen.

Einige Polymere wurden durch präparative Gelpermeationschromatographie fraktioniert.

Trennbedingungen: 1 Säule Dupont PSM 50, Länge 25 cm, Innendurchmesser 21 mm, 1 Säule Dupont PSM 300 S, Länge 25 cm, Innendurchmesser 7 mm
Mobile Phase: THF, Fluß: 2 ml/Min.

Mit dieser Kombination wurden keine vollständigen Trennungen, sondern nur Anreicherungen von hoch- und niedermolekularen Anteilen erreicht.
Die Reaktionsbedingungen für die einzelnen Polymerisationen sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Nr.	Pol.	Mon./Init.	Mon. mmol	Init. mmol	Pol.Dauer
I	TK 15	7 : 1	7	1.0	12.0 h
II	K 4	8 : 1	20	2.5	0.5 h
III	K 7	10 : 1	12	1.2	1.0 h
IV	TK 41	10 : 1	15	1.5	2.5 h
V	pTr 2	10 : 1	12	1.2	3.0 h
VI	TK 16	10 : 1	10	1.0	10.0 h
VII	K 6	12 : 1	15	1.2	2.0 h

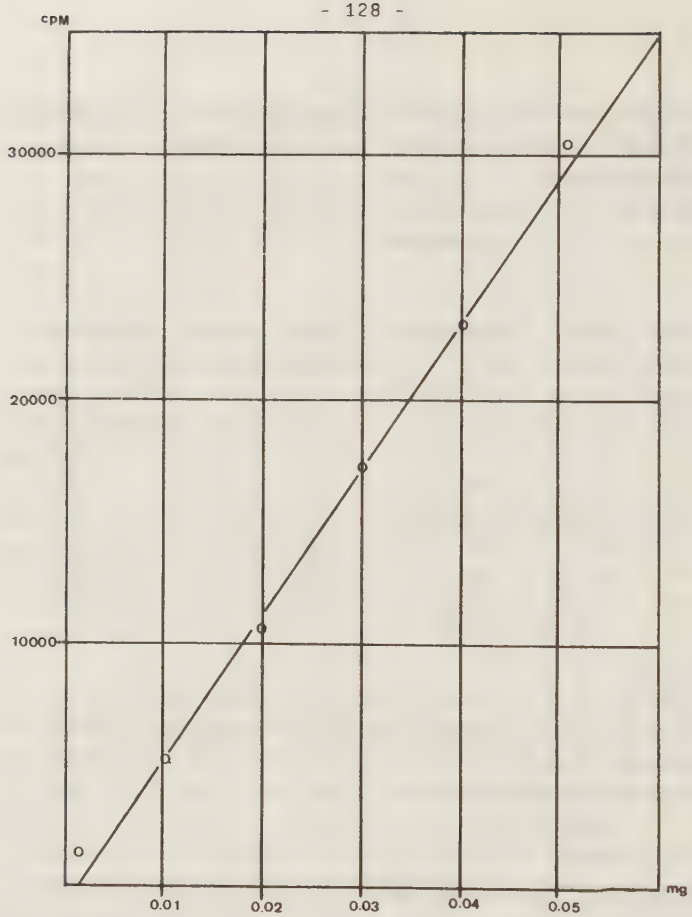
Tabelle 8

Die Untersuchungen ergaben, daß für vollständigen Umsatz des eingesetzten Tritylmethacrylats bei -80°C 4 h Polymerisationsdauer erforderlich sind.

21.) Endgruppenbestimmung durch Abbruch mit Tritiumacetat

Alle Reaktionen mit radioaktiven Substanzen wurden unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen im Isotopenlabor des Instituts für Mikrobiologie der Universität Düsseldorf durchgeführt.

Tritiumacetat wurde durch Umsetzung von 1.156 g (64.2 mmol) tritiummarkiertem Wasser (Amersham, Aktivität: 5 mCi) mit 6.52 g (63.9 mmol) Acetanhydrid hergestellt.
Die beiden Substanzen wurden nach dem Mischen 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aktivität des Tritiumacetats wurde durch Szintillationsmessungen an einer Verdünnungsreihe des Präparates in Toluol (Quickerit-Cocktail) mit Hilfe der in Abb. 57 dargestellten Eichkurve ermittelt.



1 mg = 588359 cpM

1 mmol = 35301540 cpM

Abbildung 57: Eichkurve zur Bestimmung der Molzahl aus der Aktivität von Tritiumacetat

Der Polymerisationsversuch pTr 2 wurde durch Zugabe von 0.5 ml (8.7 mmol, 7-facher Überschuß) Tritiumacetat abgebrochen.
Das Polymer wurde umgefällt und mit präparativer Gelpermeationschromatographie fraktioniert.
Es wurden Proben mit jeweils stark angereicherten Polymer- und Oligomerbestandteilen erhalten. Die Molekulargewichtsverteilung der Fraktionen wurde durch analytische Gelpermeationschromatographie bestimmt. Aus der Molekulargewichtsverteilung wurde die Molzahl pro mg Polymer für jede Probe berechnet.
Die Radioaktivität der Fraktionen wurde in einem Szintillationszähler bestimmt (Probenmenge 4 bis 10 mg in 5 ml Quickerit Lösung).
Durch die oben angegebene Eichbeziehung konnte die eingebaute Tritiummenge für die fraktionierten Proben bestimmt werden.

Probe 1 (umgefälltes Polymer)

22% $\bar{M}$ 36000
31% $\bar{M}$ 10500
43% $\bar{M}$ 2500

Molzahl pro mg Probe (berechnet)
2.07×10^{-4} mmol

Einwaage : 24.6 mg
Zählrate : 7346 cpM/mg
Einbau Tritium pro mg Probe: 2.08×10^{-4} mmol

Probe 2 (Polymeranteile)

50.8% $\bar{M}$ 36000
49.1% $\bar{M}$ 10500

Molzahl pro mg Probe (berechnet)
6.1×10^{-5} mmol

Einwaage : 4.9 mg
Zählrate : 1650 cpM/mg
Einbau Tritium pro mg Probe: 4.7×10^{-5} mmol

Probe 3 (Polymeranteile)

63% $\bar{M}$ 36000
37% $\bar{M}$ 10500

Molzahl pro mg Probe (berechnet)
5.3×10^{-5} mmol/mg

Einwaage : 3.5 mg
Zählrate : 1100 cpM/mg
Einbau Tritium pro mg Probe: 3.1×10^{-5} mmol

Probe 4 (Oligomeranteile)

7% $\bar{M}$ 36000
10% $\bar{M}$ 10500
82% $\bar{M}$ 2500

Molzahl pro mg Probe (berechnet)
3.4×10^{-4} mmol

Einwaage : 9.7 mg
Zählrate : 9750 cpM/mg
Einbau Tritium pro mg Probe: 2.76×10^{-4} mmol

22.) Kopplungsversuche mit lebendem Polytritylmethacrylat

Eine Serie von lebenden Polytritylmethacrylaten wurde nach der Polymerisation (t: -80°C, LM Toluol 100 ml, Initiator: 1,1-Diphenylhexyllithium/(-)-Spartein) mit einer stöchiometrischen Menge des Kopplungsreagenzes p-Xylilendibromid versetzt. Nach der Zugabe des Kopplungsreagenzes wurde noch 1 h bei -80°C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt.
Jeweils vor und nach dem Kopplungsversuch wurden Proben der Reaktionsmischung entnommen und mit einigen Tropfen Methanol desaktiviert.
Durch analytische Gelpermeationschromatographie (Trennbedingungen F) wurden Veränderungen in der Molekulargewichtsverteilung verfolgt.
In Tabelle 9 sind die Reaktionsbedingungen zusammengestellt.

Pol.	Mon./Init.	Init. mmol	t	Kopplungsreagenz mmol
K_2	5 : 1	3.0	1 h	1.5
K_4	8 : 1	2.5	0.5 h	0.16
K_5	8 : 1	2.5	0.5 h	0.30
K_6	12 : 1	1.2	2 h	0.40
K_7	10 : 1	1.2	1 h	0.10

Tabelle 9

23.) Polymerisation von Tritylmethacrylat in THF mit optisch aktiven lebenden Oligomeren

Durch anionische Oligomerisierung von Tritylmethacrylat mit 1,1-Diphenylhexyllithium in Toluol (30 ml) bei -80°C wurden zunächst optisch aktive Oligomere hergestellt. Es wurden Proben (4 ml) den Reaktionsmischungen entnommen und mit einigen Tropfen Methanol desaktiviert. Anhand der Proben wurde die Molekulargewichtsverteilung und die spezifische Drehung der Oligomeren bestimmt.
Zu der Reaktionsmischung der lebenden Oligomeren wurden 50 ml THF gegeben. Anschließend wurde weiteres Tritylmethacrylat (gelöst in 20 ml THF) in das Reaktionsgefäß eingebracht und 2 h bei -80°C polymerisiert.
Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 2 ml Methanol abgebrochen. Die Polymeren wurden mit Methanol ausgefällt, getrocknet und anschließend durch analytische Gelpermeationschromatographie und Bestimmung der spezifischen Drehung charakterisiert.
In Tabelle 10 sind die Reaktionsbedingungen zusammengestellt.

Pol.	Oligomer Mon./Init.	Init. mmol	t	$[\alpha]_D^{20}$	Polymer Mon./Init.	$\overline{M}$	$[\alpha]_D^{20}$ (THF)
TK 4	3.6	1.1	3h	-21°	18	1000	-40°
TK 8	3.0	1.4	3h	-13.5°	8	4000	-82°
TK 9	4.0	1.1	3h	- 9.5°	9	4000	-72°
TK 3	2.7	1.9	3h	+ 2°	10	7000	-54°

Tabelle 10

24.) Polymerisation von Styrol mit Butyllithium/(-)-Spartein in Toluol und Kopplung der lebenden Polymeren

In einem Polymerisationsgefäß (siehe anionische Oligomerisierung von Tritylmethacrylat) wurden 100 ml Toluol mit der berechneten Menge Butyllithium und Spartein vermischt und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nun wurde auf -80°C gekühlt und mit einer Spritze die gewünschte Menge Styrol dazugegeben. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 24 h gerührt. Die Lösungen zeigten dabei je nach eingesetzter Initiatormenge eine schwachrosa bis tiefrote Färbung. Nun wurde die Hälfte des Reaktionsansatzes durch eine Stahlkapillare mit Argon-Überdruck aus dem Reaktionsgefäß herausgedrückt und mit 2 ml Methanol desaktiviert. Die andere Hälfte wurde mit einer Lösung von p-Xylilendibromid in THF langsam bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert.
Die Rohpolymere wurden zur Reinigung mehrfach mit Methanol aus Toluol-Lösungen ausgefällt und nach dem Abzentrifugieren im Vakuum getrocknet.
In Tabelle 11 sind die Reaktionsbedingungen für die Darstellung und Kopplung von Styrolen mit verschiedenen Polymerisationsgraden zusammengestellt.

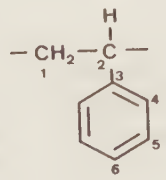
Pol.	Mon./Init.	Mon. mmol	Init. mmol	$\bar{M}$	Koppl.Prod. $\bar{M}$
9	5 : 1	44	8.7	500	1300
10	10 : 1	44	4.4	950	2100
4	10 : 1	30	3	1100	2000
2	16 : 1	15	0.9	2900	5800
1	24 : 1	17	0.8	2800	5600
3	30 : 1	30	1.0	2400	5200
7	50 : 1	20	0.4	4000	7000
8	100 : 1	20	0.2	6200	12000

Tabelle 11

^{13}C-NMR (Polymer 3 M = 5200)

ppm	n	Zuordnung
145.6-144.7	1 C	C-3
127.7	2 C	C-5, C-6
127.5	1 C	C-4
42-50	1 C	C-1 (heterotaktisch)
40.6	1 C	C-2

(gleiche Taktizität wie ein radikalisch hergestelltes Polystyrol)
Lit.[48]



25.) Darstellung von Styrol-Tritylmethacrylat-Biblock-Copolymeren

SB1

Nach dem in Abschnitt 24.) beschriebenen Verfahren wurde aus 30 mmol Styrol und 0.64 mmol Butyllithium/Spartein (Mon./Init. 46 : 1) lebendes Polystyrol hergestellt. Anhand einer Probe der Reaktionsmischung wurde durch Gelpermeationschromatographie (Trennbedingungen E) das Molekulargewicht bestimmt ($\bar{M}$ = 5050, P_n = 46).

Die Reaktionsmischung mit dem lebenden Polystyrol wurde auf -80°C gekühlt und mit einer Lösung von 2 g (6.1 mmol) Tritylmethacrylat in 10 ml Toluol versetzt.
Nach 2 h wurde die Reaktion durch Zugabe von 1 ml Methanol abgebrochen und das entstandene Polymer mit n-Hexan ausgefällt.
Molekulargewichtsverteilung: bimodal

A 95% $\bar{M}$ 6100 (Styrolblock $\bar{P}_n$ = 46, TrMA-Block $\bar{P}_n$ = 6)
B 5% $\bar{M}$ 43000 (Styrolblock $\bar{P}_n$ = 46, TrMA-Block $\bar{P}_n$ = 110)

Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ = +32.95°

SB2

Aus 0.8 mmol Butyllithium/Spartein und 30 mmol Styrol (Mon./Init. 37:1) wurde lebendes Polystyrol hergestellt (siehe SB1).

Molekulargewicht: 4000, P_n = 37
Die Reaktionsmischung wurde auf -80°C gekühlt und mit 4 g (12.1 mmol) Tritylmethacrylat in 15 ml Toluol versetzt. Die Polymerisation wurde nach 2 h durch Zugabe von 2 ml Methanol abgebrochen.
Das Polymer wurde mit Hexan ausgefällt.
Molekulargewichtsverteilung: Trimodal

A 30% $\bar{M}$ 5500 (Styrolblock $\bar{P}_n$ = 37, TrMA-Block $\bar{P}_n$ = 6)
B 16% $\bar{M}$ 15000 (Styrolblock $\bar{P}_n$ = 37, TrMA-Block $\bar{P}_n$ = 30)
C 46% $\bar{M}$ 40000 (Styrolblock $\bar{P}_n$ = 37, TrMA-Block $\bar{P}_n$ = 105)

Mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie wurden die hochmolekularen Anteile (C) isoliert.
Sie zeigen eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{20} = 293°$.

26.) Darstellung von Styrol-Methylmethacrylat-Biblock-Copolymeren

Das durch Gelpermeationschromatographie abgetrennte Styrol-Tritylmethacrylat-Copolymere SB2 (200 mg) wurde 10 Stunden in 50 ml Methylenchlorid unter Zusetzen von 1 ml HCl (35%) unter Rückfluß erhitzt. Das Methylenchlorid wurde im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in 10 ml THF aufgenommen und bis zur bleibenden Gelbfärbung mit einer Lösung von Diazomethan in Ether versetzt.
Das entstandene Styrol-Methylmethacrylat-Copolymer wurde durch präparative Gelpermeationschromatographie (Trennbedingungen D) isoliert.
Molekulargewichtsbestimmung: $\bar{M}$ 15000
Styrolblock $P_n = 37$
MMA-Block $P_n = 105$
Spezifische Drehung:
Das Copolymer wurde in THF, Toluol, sowie Mischungen aus Toluol/hexan und THF/Methanol vermessen.
Es zeigte in keinem Fall eine meßbare optische Aktivität.

VI. Literaturverzeichnis

1) Elias, Lehrbuch der Polymerchemie, S.66 ff (1984)
2) Vollmert, Grundriß der Makromolekularen Chemie Band 1, S. 229 ff (1979)
3) G. Henrici-Olivé, Coordination and Catalysis Verlag Chemie Weinheim 1977
4) K. H. Reichert, Chem. Ing. Techn. 49, 626 (1977)
5) D. Braun, M. Henner, N. V. Johnson, W. Kern, Makromol. Chem. 1962, 51, 15
6) S. Bywater, Adv. Pol. Sci., Vol. 4, 66 (1965)
7) D. L. Glusker, I. Lysloff and E. Stiles, Journ. Pol. Sci. 49, 315 (1961)
8) H. Yuki und K. Hatada, Adv. Pol. Sci. 31, 3 (1979)
9) Boenig, Structures and Properties of Polymers, S. 108 ff Thieme 1979
10) A. V. Tobolsky, J. Pol. Sci. C9, 157 (1965)
11) C. S. Marvel, R. C. Frank und E. Prill, J. Am. Chem. Soc. 65, 1647 (1943)
12) H. Frisch, C. Schuerch und M. Szwarc, J. Pol. Sci. 11, 559 (1953)
13) G. Natta, M. Farina und M. Peraldo, Makromol. Chem. 38, 13 (1960)
14) G. Natta, M. Farina, M. Peraldo und G. Bressan, Makromol. Chem. 43, 68 (1961)
15) G. Natta, Angew. Chem. 76, 553 (1964)
16) G. Wulff und J. Hohn, Macromolecules 15, 1255 (1982) und dort zitierte Literatur
17) G. Wulff, K. Zabrocki und J. Hohn, Angew. Chem. 90, 567 (1978)
18) R. Kemmerer, Dissertation Düsseldorf 1984
19) Y. Okamoto, K. Zuzuki, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki, J. Am. Chem. Soc. 101, 4763 (1979)
20) Y. Okamoto, K. Suzuki und H. Yuki, Journ. Pol. Sci. A 18, 3043 (1980)
21) Y. Okamoto, H. Shuki, H. Yuki, Journ. Pol. Sci., A 21, 601 (1983)

22) Y. Okamoto, I. Okamoto, H. Yuki, Chemistry Letters 835 (1981)
23) Y. Okamoto, S. Honda, I. Okamoto und H. Yuki, J. Am. Chem. Soc. 103, 6971 (1981)
24) Y. Okamoto, I. Okamoto, H. Yuki, Journ. Pol. Sci. Pol. Lett. 19, 451 (1981)
25) R.Sczepan, Diplomarbeit Düsseldorf 1981
26) K. Hatada, T. Kitayama, H. Yuki, Polym. J. 12, 535 (1980)
27) R. D. Chaplin, S. Yaddehige, J. Makromol. Sci. Chem. 14, 23 (1980)
28) A. E. H. Müller, F. J. Cerner, R. Kraft, H. Höcker, G. V. Schulz, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 21,1 36 (1980)
29) P. E. M. Allen, M. Fisher, C. Mair, E. H. Williams, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 21, 65 (1980)
30) D. M. Wiles, S. Bywater, J. Phys. Chem. 68, 1983 (1964)
31) H. J. Adler, L. Lochmann, S. Pokorny, W. Berger, J. Trekoval, Makromol. Chem. 183, 2901 (1982)
32) D. M. Wiles und S. Bywater, (siehe Karte 73 DPHLi)
33) B. C. Anderson und G. P. Andrews, Makromolecules 14, 1599 (1981)
34) F. A. Bovey, J. Phys. Chem. 65, 562 (1961)
35) F. A. Bovey und C. V. P. Tiers, Journ. Pol. Sci. 44, 173 (1960)
36) F. A. Bovey und C. V. P. Tiers, Fortschr. Hochpol. Forsch. 3, 139 (1963)
37) R. Benn und H. Günther, Angew. Chem. 95, 381 (1983)
38) G. Helmchen, H. Strubert, Chromatographia Vol. 7 Nr. 12, 713 (1974)
39) G. Helmchen, H. Völter, W. Schuhle, Tetrahedr. 16, 1417 (1977)
40) G. Helmchen, G. Nill, Angew. Chem. 91, 64 (1979)
41) D. A. Evans in Asymmetric Synthesis Vol. 3, 6 ff, Academic Press Inc. (1984)
42) M. Szwarc, Fortschr. Hochpol. Forsch. 2, 275 (1960)
43) G. Finaz, Y. Gallot, J. Parrod und P. Rempp, Journ. Pol. Sci, 58, 1363

44) B. C. Anderson und G. D. Andrews, Makromolecules 14, 1601 (1981)
45) A. Katchalsky und H. Eisenberg, J. Pol. Sci. 6, 145 (1949)
46) N. A. Androva und L. K. Prochovora, Vysokom. soedin 3, 1509 (1961) (russisch)
47) T. J. de Boer, Org. Synth. Coll. Vol. IV 250
48) J. C. Randall, Polymer Sequence Determination, Academic Press New York (1977)
49) Elias, Lehrbuch der Polymerchemie, 85 (1984)

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606